

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019752

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-096227
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

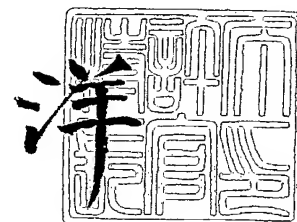
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 6 2 2 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 9 6 2 2 7]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 5 年 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 31-4226
【提出日】 平成16年 3月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G02B 1/11
G02B 5/30

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社
内
【氏名】 加藤 栄一

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】
【氏名又は名称】 市川 利光
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100115107
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 猛
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100090343
【弁理士】
【氏名又は名称】 濱田 百合子
【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 092740
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0003489

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

偏光膜の両側に透明保護フィルムが設けられ、かつ一方の側の透明保護フィルムに、該透明保護フィルムより屈折率の高い高屈折率層少なくとも 1 層および、該透明保護フィルムの屈折率よりも屈折率の低い低屈折率層少なくとも 1 層を順次塗設された多層構造の反射防止膜が形成されてなる偏光板において、該低屈折率層が、屈折率 1.17~1.37 の中空構造を有し、且つ平均粒径が該低屈折率層の厚みの 30% 以上 100% 以下である無機微粒子を少なくとも 1 種含有してなることを特徴とする偏光板。

【請求項 2】

クロスニコル時の 700 nm の透過率が 0.001% 以上 0.3% 以下であり、410 nm の透過率が 0.001% 以上 0.3% 以下である請求項 1 に記載の偏光板。

【請求項 3】

CIE 標準光源 D₆₅ の、波長 380 nm から 780 nm の領域における入射角 5° の入射光に対して、正反射光の CIE 1976 L* a* b* 色空間の、L*、a*、b* 値のそれぞれの値の、面内における変化率が 20% 以下である請求項 1 または 2 に記載の偏光板。

【請求項 4】

偏光板を 60℃、90% RH の雰囲気中に 500 時間放置したときの、その前後における該偏光板の光透過率および偏光度の変化率が、絶対値に基づいて 3% 以下である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 5】

偏光板を 70℃ の加熱条件下に 120 時間置いたときの、その前後における該偏光板の吸収軸方向の寸法変化率および偏光軸方向の寸法変化率が、共に ±0.6% 以内である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 6】

透明保護フィルムの延伸軸と偏光膜の延伸軸との角度が 10° 以上 90° 未満である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 7】

他方の側の透明保護フィルム上に、光学異方性層を有する光学補償フィルムが設けられた請求項 1 乃至 6 に記載の偏光板。

【請求項 8】

連続的に供給される偏光膜用ポリマーフィルムの両端を保持手段により保持し、該保持手段をフィルムの長手方向に進行させつつ張力を付与して延伸することにより偏光膜を製造する請求項 1 に記載の偏光板の製造方法において、偏光膜用ポリマーフィルムの一方端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡 L₁、および偏光膜用ポリマーフィルムの他方端の実質的な保持開始点から保持解除点までの保持手段の軌跡 L₂ と、両保持手段の実質的な保持解除点の距離 W が下記数式 (1) を満たし、かつ両保持手段の長手方向の搬送速度の差が 1% 未満である延伸方法により製造されることを特徴とする偏光板の製造方法。

$$\text{数式 (1)} : |L_2 - L_1| > 0.4W$$

【請求項 9】

偏光膜用ポリマーフィルムの延伸に際して、該偏光膜用ポリマーフィルムを、その揮発分含有率を 5 容量% 以上に維持したまま延伸したのち、収縮させながら揮発分含有率を低下させる請求項 8 に記載の偏光板の製造方法。

【請求項 10】

偏光膜の一方の側に、反射防止膜が塗設された透明保護フィルムを連続的に貼り合わせるにより反射防止膜を設ける請求項 8 または 9 に記載の偏光板の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の偏光板が画像表示面に配置されていることを特徴とする画像表示装置。

【請求項 12】

TN、STN、IPS、VAおよびOCBのいずれかのモードの透過型、反射型または半透過型の液晶表示装置である請求項 1 1 に記載の画像表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】反射防止能付き偏光板、その製造方法、およびそれを用いた画像表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、偏光板、その製造方法、およびそれを用いた画像表示装置に関し、更に詳しくは、表示画像の反射防止性に優れ、画像鮮明性が良好で視認性に優れた偏光板、その製造方法、並びに画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

各種ディスプレイの一つに液晶表示装置があり、消費電力の小さい省スペースの画像表示装置として年々用途が広がっている。液晶表示装置ではその画像表示の原理上、偏光板の使用が必須であり、偏光板の需要は拡大している。偏光板は一般に、偏光能を有する偏光膜の両面または片面に、接着剤層を介して保護フィルムが貼り合わされている。液晶表示装置などの画像表示装置においては、偏光板表面の、外光の反射によるコントラストの低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減する反射防止膜（反射防止フィルム）をディスプレイの最表面に配置することが一般的になっている。

【0003】

偏光膜の素材としてはポリビニルアルコール（以下、PVA）が主に用いられており、PVAフィルムを一軸延伸してからヨウ素または二色性染料で染色するか、または染色してから延伸し、さらに硬化性化合物で架橋することにより偏光膜が形成される。偏光膜は、通常、連続フィルムの走行方向（長手方向）に沿って延伸（縦延伸）して製造されるため、偏光膜の吸収軸は長手方向にほぼ平行となる。

【0004】

保護フィルムは光学的に透明で複屈折が小さい透明フィルムであり、主にセルローストリアセートが用いられている。従来は保護フィルムの遅相軸と偏光膜の透過軸が垂直になるように（すなわち、保護膜の遅相軸と偏光膜の吸収軸が平行になるように）、偏光膜と貼り合わされている。

【0005】

反射防止処理は、屈折率の異なる材料からなる複数の薄膜の多層積層体として作製された反射防止膜を用いて、可視光領域の反射をできるだけ低減できるような設計により行われている。しかし、このような構造を有する反射防止膜では、多層積層体を構成している各層の膜厚が、それぞれの層で一定であるために、原理上、可視光領域全域にわたる完全な反射防止はできない。

【0006】

このため、通常は視感度の強い550nm付近の反射防止に重点をおき、かつできるだけ広い波長領域で反射防止できるような設計が行われている。このような設計上の理由から、現状では特定波長領域以外の反射防止効果が充分ではなく、可視光の短波長領域の一部および長波長領域の一部の反射率が、可視光領域の他の波長領域の反射率よりも大きい。その結果として反射光が特定の色相を呈し、表示品位を落としてしまうという問題がある。

【0007】

これに対し、偏光板と反射防止膜を一体とした積層体として、表示画像の高品位化の検討がなされるようになった。具体的には、反射防止膜を設けた偏光板の380～700nmの範囲での反射率が何れも3.5%以下とするものが開示されている（特許文献1）。

【0008】

また反射型または半透過反射型の液晶表示装置では、一般に液晶表示装置に使用されるバックライトが440nm、550nm、610nmの3つの波長に輝線ピークを持つため、これらの3波長での透過率を同じにすることが色再現性をよくするための重要なポイントとなり、波長440nm、550nmおよび610nmにおける平行透過率および直

交透過率を規定した反射防止膜付き偏光板が提案されている（特許文献2および特許文献3）。

【0009】

更には、反射防止膜は表示装置の最表面に用いられるため高い耐擦傷性が要求される。最表面となる低屈折率層はその厚さが100nm前後の薄膜であり、高い耐擦傷性を実現するためには、皮膜自体の強度、および下層への密着性が望まれているが、従来の方法では未だ充分ではない。

【特許文献1】特開2003-270441号公報

【特許文献2】特開2002-22952号公報

【特許文献3】特開2003-344656号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

最近、LCDは、薄型・軽量・低消費電力の特徴を生かして、高度情報・通信時代に必須のフラットパネルディスプレイとして多用され、特に高精細のカラー画像表示が可能なモニターやテレビなどの大型化あるいはモバイル化の伸びが顕著となっている。高精細のカラー画像表示には、表示画像の色味のより一層のニュートラル化が求められている。また表示画像の大型化は、より一層の画面全体の均質性が望まれ、特に15インチ以上の液晶モニターにて偏光膜が経時変化により収縮するために生じるモニター周辺部からの光漏れ故障（額縁故障）の解消が望まれている。

【0011】

一方、偏光板部材の軽量化あるいはコストの低減の観点から偏光膜の厚みを薄くする要望が高かった。ところが、偏光膜を薄膜化していくと、可視光の短波および長波側でのクロスニコル時の光漏れが大きくなり、色相がニュートラルグレーからずれることが明らかになってきた。

【0012】

従って、本発明の目的は、面内の色味が均質でニュートラル性が良好な、耐久性に優れた外光の写り込みのない偏光板を提供することである。

【0013】

また本発明の他の目的は、偏光膜の厚みが薄くても、クロスニコル時の可視光の短波および長波側での光漏れを防ぎ、良好な色味を与える耐久性に優れた外光の写り込みのない偏光板を提供することにある。

【0014】

さらに本発明の他の目的は、斜め延伸方法により得られ、偏光板打ち抜き工程における得率を向上することができる斜め延伸したポリマーフィルムを偏光膜として有し、高性能で安価な偏光板を提供することにある。

【0015】

さらにまた本発明の他の目的は、反射防止膜を偏光膜の片側に塗設した偏光板を備えた、耐久性良好な表示品位の高い画像表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明によれば、下記構成の反射防止膜塗設の偏光板、該偏光板の製造方法、および該偏光板を用いた画像表示装置が提供され、本発明の上記目的が達成される。

【0017】

(1) 偏光膜の両側に透明保護フィルムが設けられ、かつ一方の側の透明保護フィルムに、該透明保護フィルムより屈折率の高い高屈折率層少なくとも1層および、該透明保護フィルムの屈折率よりも屈折率の低い低屈折率層少なくとも1層を順次塗設された多層構造の反射防止膜が形成されてなる偏光板において、該低屈折率層が、屈折率1.17～1.37の中空構造を有し且つ平均粒径が該低屈折率層の厚みの30%以上100%以下である無機微粒子を少なくとも1種含有してなることを特徴とする偏光板。

【0018】

(2) クロスニコル時の700nmの透過率が0.001%以上0.3%以下であり、410nmの透過率が0.001%以上0.3%以下である上記(1)記載の偏光板。

【0019】

(3) CIE標準光源D₆₅の、波長380nmから780nmの領域における入射角5°の入射光に対して、正反射光のCIE1976L*a*b*色空間のa*、b*値が、 $0 \leq a^* \leq 7$ 、 $-10 \leq b^* \leq 0$ の範囲であり、かつ入射角5~45°の範囲のあらゆる角度からの入射光に対する正反射光が、該色空間において、 $a^* \geq 0$ 、 $b^* \leq 0$ を満たす上記(1)または(2)記載の偏光板。

【0020】

(4) CIE標準光源D₆₅の、波長380nmから780nmの領域における入射角5°の入射光に対して、正反射光のCIE1976L*a*b*色空間の、L*、a*、b*値のそれぞれの値の、面内における変化率が20%以下である上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の偏光板。

【0021】

(5) 高屈折率層が、屈折率の異なる少なくとも2つの高屈折率層からなり、かつ反射防止膜が少なくとも3層からなり、該3層が以下の数式(2)~(4)を其々充足することを特徴とする上記(1)乃至(4)のいずれかに記載の偏光板。

数式(2): $(m_1 \lambda / 4) \times 0.60 < n_1 d_1 < (m_1 \lambda / 4) \times 0.80$

数式(3): $(m_2 \lambda / 4) \times 1.00 < n_2 d_2 < (m_2 \lambda / 4) \times 1.50$

数式(4): $(m_3 \lambda / 4) \times 0.85 < n_3 d_3 < (m_3 \lambda / 4) \times 1.05$

[式中、 m_1 は1であり、 n_1 は2つの高屈折率層のうち屈折率の低い方の層(中屈折率層)の屈折率であり、そして、 d_1 は中屈折率層の層厚(nm)であり； m_2 は2であり、 n_2 は2つの高屈折率層のうち屈折率の高い方の層(高屈折率層)の屈折率であり、そして、 d_2 は高屈折率層の層厚(nm)であり； m_3 は1であり、 n_3 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_3 は低屈折率層の層厚(nm)である。 λ は測定波長である。]

【0022】

(6) 高屈折率層が、平均粒子径0.5~5 μ mの少なくとも1種の透光性粒子を透光性樹脂に分散してなる光散乱層であり、該透光性粒子と該透光性樹脂との屈折率の差が0.02~0.5である上記(1)乃至(4)のいずれかに記載の偏光板。

【0023】

(7) 透明保護フィルムが、60℃、95%RHにおいて400g/m²・24hr以上2000g/m²・24hr以下の範囲の透湿度を有するセルロースアシレートフィルムである上記(1)乃至(6)のいずれかに記載の偏光板。

【0024】

(8) 偏光板を60℃、90%RHの雰囲気中に500時間放置したときの、その前後における該偏光板の光透過率および偏光度の変化率が、絶対値に基づいて3%以下である上記(1)乃至(7)のいずれかに記載の偏光板。

【0025】

(9) 偏光板を70℃の加熱条件下に120時間置いたときの、その前後における該偏光板の吸収軸方向の寸法変化率および偏光軸方向の寸法変化率が、共に±0.6%以内である上記(1)乃至(8)のいずれかに記載の偏光板。

【0026】

(10) 透明保護フィルムの延伸軸と偏光膜の延伸軸との角度が10°以上90°未満である上記(1)乃至(9)のいずれかに記載の偏光板。

【0027】

(11) 他方の側の透明保護フィルム上に、光学異方性層を有する光学補償フィルムが設けられた上記(1)に記載の偏光板。

【0028】

(12) 連続的に供給される偏光膜用ポリマーフィルムの両端を保持手段により保持し、

該保持手段をフィルムの長手方向に進行させつつ張力を付与して延伸することにより偏光膜を製造する上記(1)に記載の偏光板の製造方法において、偏光膜用ポリマーフィルムの一方端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L1、および偏光膜用ポリマーフィルムの他方端の実質的な保持開始点から保持解除点までの保持手段の軌跡L2と、両保持手段の実質的な保持解除点の距離Wが下記式(1)を満たし、かつ両保持手段の長手方向の搬送速度の差が1%未満である延伸方法により製造されることを特徴とする偏光板の製造方法。

$$\text{数式(1)}: |L2 - L1| > 0.4W$$

【0029】

(13) 偏光膜用ポリマーフィルムの延伸に際して、該偏光膜用ポリマーフィルムを、その揮発分含有率を5容量%以上に維持したまま延伸したのち、収縮させながら揮発分含有率を低下させる上記(12)記載の偏光板の製造方法。

【0030】

(14) 偏光膜の一方の側に、反射防止膜が塗設された透明保護フィルムを連続的に貼り合わせることににより反射防止膜を設ける上記(12)または(13)に記載の偏光板の製造方法。

【0031】

(15) 上記(1)乃至(11)のいずれかに記載の偏光板が画像表示面に配置されていることを特徴とする画像表示装置。

【0032】

(16) TN、STN、IPS、VAおよびOCBのいずれかのモードの透過型、反射型または半透過型の液晶表示装置である上記(15)に記載の画像表示装置。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、面内の色味が均質でニュートラル性が良好な、耐久性に優れた外光の写り込みのない偏光板を提供することができる。また、本発明によれば、偏光膜の厚みが薄くても、クロスニコル時の可視光の短波および長波側での光漏れを防ぐことができ、良好な色味を与えると共に、耐久性にも優れ、かつ外光の写り込みのない偏光板を提供することができる。さらに本発明方法によれば、偏光板打ち抜き工程における得率を向上することができる斜め延伸したポリマーフィルムを偏光膜として有しており、高性能で安価な偏光板を提供することができる。さらにまた本発明の偏光板を画像表示面に配置することにより、耐久性良好な表示品位の高い画像表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

本発明の偏光板は、偏光膜の透明保護フィルムの片面に反射防止膜を塗設してなる。更には、偏光板の反射防止膜が塗設された透明保護フィルムとは反対側の透明保護フィルム上に光学補償フィルム(または位相差フィルム)を設けてなることが好ましい。

【0035】

<反射防止膜>

まず、反射防止膜について説明する。

【0036】

〔反射防止膜の層構成〕

本発明に係る反射防止膜は、光透過性を有しかつ互いに屈折率の異なる層(光透過層)が少なくとも2層以上積層された多層型反射防止膜により形成される。2層積層からなる反射防止膜は、透明保護フィルム、高屈折率層、低屈折率層(最外層)の順序の層構成を有する。透明保護フィルム、高屈折率層および低屈折率層は以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率>透明保護フィルムの屈折率>低屈折率層の屈折率

【0037】

また、透明保護フィルムと高屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には

、高屈折率ハードコート層または、防眩性高屈折率層と低屈折率層からなってもよい。

【0038】

少なくとも3層積層からなる反射防止膜は、透明保護フィルム、2つの高屈折率層のうち屈折率の低い方の層（中屈折率層）、2つの高屈折率層のうち屈折率の高い方の層（高屈折率層）、低屈折率層（最外層）の順序の層構成を有する。透明保護フィルム、中屈折率層、高屈折率層および低屈折率層は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率 > 中屈折率層の屈折率 > 透明保護フィルムの屈折率 > 低屈折率層の屈折率

【0039】

また、透明保護フィルムと中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、中屈折率ハードコート層、高屈折率層および低屈折率層からなってもよい。

【0040】

このような多層構成における各層は、設計波長 λ （400～680 nm）に対して中屈折率層が下数式（2）を、高屈折率層が下数式（3）を、低屈折率層が下数式（4）をそれぞれ充足することが、より優れた反射防止性能を有する反射防止膜を作製できる点で好ましい。

【0041】

数式（2）： $(m_1 \lambda / 4) \times 0.60 < n_1 d_1 < (m_1 \lambda / 4) \times 0.80$

数式（3）： $(m_2 \lambda / 4) \times 1.00 < n_2 d_2 < (m_2 \lambda / 4) \times 1.50$

数式（4）： $(m_3 \lambda / 4) \times 0.85 < n_3 d_3 < (m_3 \lambda / 4) \times 1.05$

[式中、 m_1 は1であり、 n_1 は2つの高屈折率層のうち屈折率の低い方の層（中屈折率層）の屈折率であり、そして、 d_1 は中屈折率層の層厚（nm）であり； m_2 は2であり、 n_2 は2つの高屈折率層のうち屈折率の高い方の層（高屈折率層）の屈折率であり、そして、 d_2 は高屈折率層の層厚（nm）であり； m_3 は1であり、 n_3 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_3 は低屈折率層の層厚（nm）である]

【0042】

上記のような層構成とすることで、前記反射防止膜は、低反射と反射光の色味の低減、さらに入射角によるその色味変化の低減を両立することができるため、このような反射防止膜が積層された透明保護フィルムと一体化した偏光板は、例えば液晶表示装置の最表面に適用した場合、これまでにない視認性の高さを有する表示装置が得られる。入射角 5° での入射光における鏡面反射率の、450 nmから650 nmまでの波長領域での平均値が0.5%以下であることによって、表示装置表面での外光の反射による視認性の低下を防止でき、さらに0.4%以下であることによって、外光の反射を十分に防止することができる。

【0043】

CIE標準光源D₆₅の、波長380 nmから780 nmの領域における入射角 5° の入射光に対して、正反射光のCIE 1976 L* a* b*色空間の a^* 、 b^* 値が、 $0 \leq a^* \leq 7$ 、 $-10 \leq b^* \leq 0$ の範囲であり、かつ入射角 $5 \sim 45^\circ$ の範囲のあらゆる角度からの入射光に対する正反射光が、該色空間において、 $a^* \geq 0$ 、 $b^* \leq 0$ を満たすことで、低入射角における反射光の色味を低減し、かつ、反射光の入射角にともなう色味変化を低減することができる。

【0044】

さらに入射角 $5 \sim 45^\circ$ の範囲のあらゆる角度からの入射光に対する正反射光が、該色空間において、 $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \leq 12$ の範囲内であることによって、従来の反射防止膜付き偏光板で問題となっていた赤紫色から青紫色の反射光の着色を低減し、かつ反射光の入射角にともなう色味の変化をさらに低減することができる。

【0045】

さらに $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \leq 10$ の範囲内とすることで、反射光の色味、およびその入射角による変化を十分に低減することができる。この反射防止膜付き偏光板を液晶表示装置に適用した場合、室内の蛍光灯のような、輝度の高い外光が僅かに映り込

んだ場合の色味が、広い入射角にわたってニュートラルで気にならない。

【0046】

詳しくは $a^* \geq 0$ であればシアン味を帯びることがなく、 $b^* \leq 0$ であれば黄味を帯びることがなく好ましい。また $a^* \geq 0$ 、 $b^* \leq 0$ であって、かつ $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} < 12$ であれば、マゼンタ味が強くなりすぎることがなく好ましい。

【0047】

鏡面反射率および色味の測定は、分光光度計“V-550”[日本分光(株)製]にアダプター“ARV-474”を装着して、380~780nmの波長領域において、入射角 θ ($\theta = 5 \sim 45^\circ$ 、 5° 間隔)における出射角 $-\theta$ の鏡面反射率を測定し、450~650nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価することができる。さらに、測定された反射スペクトルから、CIE標準光源D₆₅の各入射角の入射光に対する正反射光の色味を表すCIE1976L^{*}a^{*}b^{*}色空間のL^{*}値、a^{*}値、b^{*}値を算出し、反射光の色味を評価することができる。

【0048】

さらに、上記のように反射光の色味が大幅に低減されたことで、反射防止膜の膜厚ムラに起因する反射光の色味ムラも大幅に低減される。すなわち、膜厚ムラの許容範囲が広がることになり、製造得率が上がり、コストの更なる低減が可能となる。

【0049】

定量的には、TD方向(透明保護フィルムの長手方向と直交する方向)またはMD方向(透明保護フィルム長手方向)に10cm離れた任意の2つの場所における、波長380nmから780nmの領域におけるCIE標準光源D₆₅の入射角 5° の入射光に対する正反射光の色味ムラで表すことができ、CIE1976L^{*}a^{*}b^{*}色空間の $\Delta E_{a^*b^*}$ 値で2未満であることが好ましく、1.5未満であれば完全に人間の目でムラを検出できなくなるのでより好ましい。

【0050】

本発明において、「 $5 \sim 45^\circ$ のすべての入射角における a^*b^* 値、もしくは C^* 値が、上記範囲内にある」とは、 $5 \sim 45^\circ$ の 5° 間隔の入射光に対する正反射光スペクトルから算出された a^* 、 b^* 値もしくは C^* が上記範囲内にある、ということである。

【0051】

以下、高屈折率層、つづいて低屈折率層について詳述する。

【0052】

〔高屈折率層〕

前記高屈折率層は、高屈折率の無機化合物微粒子(以下無機微粒子ということがある)およびマトリックスバインダーを含有する硬化性組成物を塗設してなる屈折率1.55~2.50の硬化膜からなることが好ましい。屈折率は1.65~2.40が好ましく、更には1.70~2.20が特に好ましい。

【0053】

また高屈折率層の表面が、光学的に影響を与えない大きさの微細な表面凹凸形態を形成し、JIS B-0601-1994に基づく該高屈折率層の表面凹凸の算術平均粗さ(R_a)が0.001~0.03 μ m、さらには0.001~0.015 μ m、特に0.001~0.010 μ mの範囲;十点平均粗さ(R_z)が0.001~0.06 μ m、さらには0.002~0.05 μ m、特に0.002~0.025 μ mの範囲であり、かつ最大高さ(R_y)が0.09 μ m以下、さらには0.05 μ m以下、特に0.04 μ m以下であることが好ましい。更に、上記の光学的に影響を与えない大きさの微細な表面凹凸形態において、算術平均粗さ(R_a)と十点平均粗さ(R_z)との比(R_a/R_z)が0.15以上で、かつJIS B-0601-1994に基づく該高屈折率層の表面凹凸の平均間隔(S_m)が0.01~1 μ mであることが好ましい。ここで、R_aとR_zの関係は表面の凹凸の均一性を示すものである。さらに好ましくは、(R_a/R_z)比が0.17以上、平均間隔(S_m)が0.01~0.8 μ mであるのがよい。これらの範囲内であれば、該高屈折率層の上に塗布される層の塗布面状は、ムラやスジ等のみられない良

好なものとなり、かつ両層間の密着性を向上させることが可能となる。層表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡 (AFM) により評価することができる。

【0054】

高屈折率層を、高屈折率の無機微粒子がマトリックスバインダー中に分散されてなる屈折率 1.55~2.50 の高屈折率硬化膜とするには、通常、マトリックスバインダーの屈折率は 1.4~1.5 であることから、該微粒子の使用割合は、用いられる該微粒子の屈折率によって決まるが、硬化膜の全質量中の 40~80 質量%であることが好ましく、より好ましくは 45~75 質量%である。

【0055】

このように、無機微粒子の比率を多くして設計する高屈折率層の、それ自身の膜強度を高め、かつ上層を設けたのちの上層との密着性を強固にするには、後述するように、無機微粒子として超微粒子径で、その粒度が揃ったものを用い、かつこれを高屈折率層中に均一に分散させること、およびその層の表面が上記のような凹凸状態を形成することが好ましい。高屈折率層表面全体の表面凹凸の形状と分布を特定の範囲とすることで、長尺フィルムに連続して上層を設けた時にでも、該層の全面がムラなく均一にアンカリング効果が十分に発揮されて密着が保たれ、好ましい。また、長期間を保存した後でも密着性が変化無く保持され、好ましい。

【0056】

本発明における高屈折率層の硬化膜と、該高屈折率層上に塗設した上層 (低屈折率層) との密着性は、JIS K-6902 に基づくテーパー磨耗試験における磨耗量が、50 mg 以下、さらには 40 mg 以下となることが好ましい。テーパー磨耗試験は、具体的には荷重 1 Kg で 500 回転させた後の磨耗量である。この範囲内であれば、反射防止膜としての耐擦傷性が十分に保持され、好ましい。

【0057】

また、前記の表面形状が形成された高屈折率層を含む反射防止膜においては、視覚的に異物として目立ちやすくなる直径 50 μ m 以上の大きさの輝度欠陥の数が、1 平方メートル当たり 20 個以下となることが好ましい。

【0058】

[高屈折率層形成用組成物]

(高屈折率の無機微粒子)

本発明における高屈折率層に含まれる高屈折率の無機微粒子は、屈折率が 1.80~2.80、さらには 1.90~2.80; 一次粒子の平均粒径が 3~150 nm、さらには 3~100 nm、特には 5~80 nm であることが好ましい。無機微粒子の屈折率が 1.80 以上であれば、層の屈折率を効果的に高めることができ、屈折率が 2.80 以下であれば粒子が着色するなどの不都合がないので好ましい。また無機微粒子の一次粒子の平均粒径が 150 nm 以下であれば、形成される高屈折率層のヘイズ値が高くなって層の透明性を損なうなどの不都合が生じないので好ましく、3 nm 以上であれば高い屈折率が保持されるので好ましい。

【0059】

好ましい高屈折率無機微粒子の具体例は、Ti、Zr、Ta、In、Nd、Sn、Sb、Zn、La、W、Ce、Nb、V、Sm、Y 等の酸化物または複合酸化物、硫化物を主成分とする粒子が挙げられる。ここで主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量 (質量%) が多い成分をさす。本発明でより好ましい無機微粒子は Ti、Zr、Ta、In、Sn から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む酸化物もしくは複合酸化物を主成分とする粒子である。

【0060】

前記無機微粒子には、粒子の中に種々の元素が含有されていても構わない (以下このような元素を含有元素ということがある)。含有元素としては、例えば、Li、Si、Al、B、Ba、Co、Fe、Hg、Ag、Pt、Au、Cr、Bi、P、S などが挙げられる。酸化錫、酸化インジウムにおいては粒子の導電性を高めるために、Sb、Nb、P、

B、In、V、ハロゲンなどの含有元素を含有させることが好ましく、特に、酸化アンチモンを約5～20質量%含有させたものが最も好ましい。

【0061】

本発明で特に好ましい無機微粒子は、含有元素としてCo、Zr、Alから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する二酸化チタンを主成分とする無機微粒子（以降、「特定の酸化物」と称することもある）が挙げられる。特に好ましい含有元素はCoである。Co、Al、Zrの総含有量は、Tiに対し0.05～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量%、さらに好ましくは0.2～7質量%、特に好ましくは0.3～5質量%、最も好ましくは0.5～3質量%である。含有元素Co、Al、Zrは、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部または表面に存在する。二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部に存在することがより好ましく、内部と表面の両方に存在することが最も好ましい。これらの含有元素のうち金属元素は、酸化物として存在してもよい。

【0062】

また他の好ましい無機微粒子としては、チタン元素と、酸化物が屈折率1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素（以下、「Met」とも略称する）との複合酸化物の粒子で、かつ該複合酸化物はCoイオン、ZrイオンおよびAlイオンから選ばれる金属イオンの少なくとも1種がドーブされてなる無機微粒子（「特定の複酸化物」と称することもある）が挙げられる。ここで、その酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素としては、Ta、Zr、In、Nd、Sb、SnおよびBiが好ましい。特に、Ta、Zr、Sn、Biが好ましい。複合酸化物にドーブされる金属イオンの含有量は、複合酸化物を構成する全金属[Ti+Met]量に対して、25質量%を越えない範囲で含有することが屈折率維持の観点から好ましい。より好ましくは0.05～10質量%、さらに好ましくは0.1～5質量%、最も好ましくは0.3～3質量%である。

【0063】

ドーブされた金属イオンは、金属イオンとして、または金属原子の何れの形体で存在してもよく、複合酸化物の表面から内部まで適宜に存在することができる。表面と内部との両方に存在することが好ましい。

【0064】

前記無機微粒子は結晶構造を有することが好ましい。結晶構造は、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、が主成分であることが好ましく、特にルチル構造が主成分であることが好ましい。このことにより、前記特定の酸化物または特定の複酸化物の無機微粒子は、屈折率が1.90～2.80を有することになり、好ましい。屈折率は、より好ましくは2.10～2.80であり、更に好ましくは2.20～2.80である。またこのことにより、二酸化チタンが有する光触媒活性を抑えることができ、本発明における高屈折率層自身並びに高屈折率層と接する上/下の両層のそれぞれの耐候性を著しく改良することができ、好ましい。

【0065】

上記した特定の金属元素または金属イオンをドーブする方法は、従来公知の方法を用いることができる。例えば、特開平5-330825号公報、同11-263620号公報、特表平11-512336号公報、ヨーロッパ公開特許第0335773号公報等に記載の方法；イオン注入法〔例えば、権田俊一、石川順三、上条栄治編「イオンビーム応用技術」（株）シーエムシー、1989年刊行、青木 康、「表面科学」18巻（5）、262頁、1998、安保正一等、「表面科学」20巻（2）、60頁、1999等記載〕等に従って製造できる。

【0066】

前記無機微粒子は表面処理してもよい。表面処理とは、無機化合物および/または有機化合物を用いて該粒子表面の改質を実施するもので、これにより無機微粒子表面の濡れ性が調整され有機溶媒中での微粒子化、高屈折率層形成用組成物中での分散性や分散安定性が向上する。粒子表面に物理化学的に吸着させる無機化合物としては、例えば、ケイ素を

含有する無機化合物 (SiO_2 など)、アルミニウムを含有する無機化合物 [Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ など]、コバルトを含有する無機化合物 (CoO_2 , Co_2O_3 , Co_3O_4 など)、ジルコニウムを含有する無機化合物 [ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$ など]、鉄を含有する無機化合物 (Fe_2O_3 など) などが挙げられる。

【0067】

表面処理に用いる有機化合物の例には、従来公知の金属酸化物や無機顔料等の無機フィラー類の表面改質剤を用いることができる。例えば、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」第一章(技術情報協会、2001年刊行)等に記載されている。

【0068】

具体的には、無機微粒子表面と親和性を有する極性基を有する有機化合物、カップリング化合物があげられる。無機微粒子表面と親和性を有する極性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、環状酸無水物基、アミノ基等があげられ、分子中に少なくとも1種を含有する化合物が好ましい。例えば、長鎖脂肪族カルボン酸(例えばステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等)、ポリオール化合物(例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ECH(エピクロルヒドリン)変性グリセロールトリアクリレート等)、ホスホノ基含有化合物(例えばEO(エチレンオキシド)変性リン酸トリアクリレート等)、アルカノールアミン(エチレンジアミンEO付加体(5モル)等)が挙げられる。

【0069】

カップリング化合物としては、従来公知の有機金属化合物が挙げられ、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。具体的には、例えば特開2002-9908号公報同2001-310423号公報明細書中の段落番号「0011」～「0015」記載の化合物等が挙げられる。

これらの表面処理に用いる化合物は、2種類以上を併用することもできる。

【0070】

前記無機微粒子は、これをコアとして他の無機化合物からなるシェルを形成したコア/シェル構造の微粒子であることも好ましい。シェルとしては、Al、Si、Zrから選ばれる少なくとも1種の元素からなる酸化物が好ましい。具体的には、例えば特開2001-166104号公報記載の内容が挙げられる。

【0071】

前記無機微粒子の形状は、特に限定されないが、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状または不定形状が好ましい。前記無機微粒子は単独で用いてもよいが、2種類以上を併用して用いることもできる。

【0072】

(分散剤)

前記無機微粒子を、安定した所定の超微粒子として用いるため、分散剤を併用することが好ましい。分散剤としては、該無機微粒子表面と親和性を有する極性基を有する低分子化合物、または高分子化合物であることが好ましい。

【0073】

前記極性基としては、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、オキシホスホノ基、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}_1)(\text{OH})$ 基、 $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{R}_1)(\text{OH})$ 基、アミド基($-\text{CONHR}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}_2$)、環状酸無水物含有基、アミノ基、四級アンモニウム基等が挙げられる。

【0074】

ここで、 R_1 は炭素数1～18の炭化水素基を表す(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、クロロエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、ベンジル基、メチルベンジル基、フェネチル基、シクロヘキシル基等)。 R_2 は、水素原子または R_1 と同一の内容を表す。

【0075】

上記極性基において、解離性プロトンをもつ基はその塩であってもよい。また、上記アミノ基、四級アンモニウム基は、一級アミノ基、二級アミノ基または三級アミノ基のいずれでもよく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、炭素原子数が1~12の脂肪族基（上記R₁またはR₂の基と同一の内容のもの等）であることが好ましい。また、三級アミノ基は、窒素原子を含有する環形成のアミノ基（例えば、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリジン環等）であってもよく、更に四級アンモニウム基はこれら環状アミノ基の四級アモニウム基であってもよい。特に炭素原子数が1~6のアルキル基であることがさらに好ましい。

【0076】

四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオン、PF₆イオン、SbF₆イオン、BF₄イオン、B(R₃)₄イオン（R₃は、炭化水素基を表し、例えばブチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ブチルフェニル基等）、スルホン酸イオン等が好ましい。

【0077】

前記分散剤の極性基としては、pK_aが7以下のアニオン性基またはこれらの解離基の塩が好ましい。特に、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、オキシホスホノ基、またはこれらの解離基の塩が好ましい。

【0078】

分散剤は、さらに架橋性または重合性官能基を含有することが好ましい。架橋性または重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基【例えば（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基カルボニル基、ビニルオキシ基等】、カチオン重合性基（エポキシ基、チオエポキシ基、オキセタニル基、ビニルオキシ基、スピロオルトエステル基等）、重縮合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基、エポキシ基、または加水分解性シリル基である。

具体的には、例えば特開2001-310423号公報明細書中の段落番号【0013】~【0015】記載の化合物等が挙げられる。

【0079】

本発明に用いられる分散剤は、高分子分散剤であることが好ましい。特に、アニオン性基、および架橋性または重合性官能基を含有する高分子分散剤が好ましい。高分子分散剤の質量平均分子量（M_w）は、特に限定されないが、GPC法で測定されたポリスチレン換算値として、 1×10^3 以上であることが好ましい。より好ましいM_wは $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、更に好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、特に好ましくは $8 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ である。この範囲のものが、無機微粒子が分散されやすく、かつ凝集物や沈殿物を生じない安定な分散物が得られ、好ましい。具体例としては、例えば特開平11-153703号公報明細書中の段落番号【0024】~【0041】記載の内容等が挙げられる。

【0080】

（分散媒体）

前記無機微粒子の湿式分散に供する分散媒体は、水、有機溶媒から適宜選択して用いることができ、沸点が50℃以上の液体であることが好ましく、沸点が60℃~180℃の範囲の有機溶媒であることがより好ましい。

【0081】

分散媒体は、無機微粒子および分散剤を含む高屈折率層を形成するための全成分が5~50質量%となる割合で用いることが好ましい。更には、10~30質量%が好ましい。この範囲において、分散が容易に進行し、得られる分散物は作業性良好な粘度の範囲となり、好ましい。

【0082】

分散媒体としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、アミド類、エーテル類、エ

ーテルエステル類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。具体的には、アルコール（例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート等）、ケトン（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等）、エステル（例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、乳酸エチル等）、脂肪族炭化水素（例えばヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例えばメチルクロロホルム等）、芳香族炭化水素（例えばベンゼン、トルエン、キシレン等）、アミド（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*n*-メチルピロリドン等）、エーテル（例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等）、エーテルアルコール（例えば1-メトキシ-2-プロパノール、エチルセルソルブ、メチルカルビノール等）が挙げられる。単独での2種以上を混合して使用してもよい。好ましい分散媒体は、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ブタノールが挙げられる。また、ケトン溶媒（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）を主にした塗布溶媒系も好ましく用いられ、ケトン系溶媒の含有量が高屈折率層形成用組成物に含まれる全溶媒の10質量%以上であることが好ましい。より好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。

【0083】

（無機微粒子の超微粒子化）

本発明に用いられる硬化性の高屈折率層形成用組成物は、平均粒径100nm以下の無機化合物の超微粒子分散物とすることにより、該組成物の液の安定性が向上し、この硬化性組成物から形成される硬化膜である高屈折率層は、無機微粒子が硬化膜のマトリックス中で、超微粒子状態で均一に分散されて存在し、光学特性が均一で透明な高屈折率層が形成される。硬化膜のマトリックス中で存在する超微粒子の大きさは、平均粒径3~100nmの範囲が好ましく、5~100nmがより好ましい。特に10~80nmが最も好ましい。更には、500nm以上の平均粒子径の大粒子が含まれないことが好ましく、300nm以上の平均粒子径の大粒子が含まれないことが特に好ましい。これにより、硬化膜表面が上記した特定の凹凸形状を形成でき、好ましい。

【0084】

上記の高屈折率無機微粒子を上記の範囲の粗大粒子を含まない超微粒子の大きさに分散するには、前記の分散剤と共に、平均粒径0.8mm未満のメディアを用いた湿式分散方法で分散して達成することができる。

【0085】

湿式分散機としては、サンドグライNDERミル（例、ピン付きビーズミル）、ダイノミル、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライター、コロイドミル等の従来公知のものが挙げられる。特に本発明に用いられる無機微粒子を超微粒子に分散するには、サンドグライNDERミル、ダイノミル、および高速インペラーミルが好ましい。

【0086】

上記分散機と共に用いるメディアとしては、その平均粒径が0.8mm未満であることが好ましく、平均粒径がこの範囲のメディアを用いることで上記の無機微粒子径が100nm以下となり、かつ粒子径の揃った超微粒子を得ることができる。メディアの平均粒径は、より好ましくは0.5mm以下であり、さらに好ましくは0.05~0.3mmである。また湿式分散に用いられるメディアとしては、ビーズが好ましい。具体的には、ジルコニアビーズ、ガラスビーズ、セラミックビーズ、スチールビーズ等が挙げられ、分散中におけるビーズの破壊等を生じ難い等の耐久性と超微粒子化の上から0.05~0.2mmのジルコニアビーズが特に好ましい。

【0087】

分散工程での分散温度は20~60℃が好ましく、より好ましくは25~45℃である。この範囲の温度で超微粒子に分散すると分散粒子の再凝集、沈殿等が生じないため、こ

のましい。これは、無機化合物粒子への分散剤の吸着が適切に行われ、常温下での分散剤の粒子からの脱着等による分散安定不良とならないためと考えられる。このような範囲において分散工程を実施することにより、透明性を損なわない屈折率均一性、膜の強度、隣接層との密着性等に優れた高屈折率膜を形成できる。

【0088】

また、上記湿式分散の工程の前に、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ロールミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

【0089】

更には、分散物中の分散粒子がその平均粒径、および粒子径の単分散性が上記した範囲を満足する上で、分散物中の粗大凝集物を除去するために、ビーズとの分離処理において精密濾過されるように濾材を配置することも好ましい。精密濾過するための濾材は濾過粒子サイズ $25\mu\text{m}$ 以下が好ましい。精密濾過するための濾材のタイプは、上記性能を有していれば特に限定されないが、例えばフィラメント型、フェルト型、メッシュ型が挙げられる。分散物を精密濾過するための濾材の材質は上記性能を有しており、かつ得られる高屈折率層形成用組成物に悪影響を及ぼさなければ特に限定はされないが、例えばステンレス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン等が挙げられる。

【0090】

(高屈折率層のマトリックス)

高屈折率層は、高屈折率無機微粒子とマトリックスを含有してなることが好ましい。

【0091】

本発明の好ましい態様によれば、高屈折率層のマトリックスは：

(A) 有機バインダー、または

(B) 加水分解性官能基を含有する有機金属化合物およびこの有機金属化合物の部分縮合物、の少なくともいずれかを含有する高屈折率層形成用組成物を塗布後に、硬化して形成される。

【0092】

(A) 有機バインダー

有機バインダーとしては、

(イ) 従来公知の熱可塑性樹脂、

(ロ) 従来公知の反応性硬化性樹脂と硬化剤との組み合わせ、または

(ハ) バインダー前駆体（後述する硬化性の多官能モノマー或多官能オリゴマーなど）と重合開始剤との組み合わせ、から形成されるバインダーが挙げられる。

【0093】

上記 (イ)、(ロ) または (ハ) の有機バインダーと、高屈折率無機微粒子と分散剤を含有する分散液から高屈折率層形成用組成物が調製されることが好ましい。この組成物は、透明保護フィルム上に塗布され、塗膜が形成された後、バインダー形成用成分に応じた方法で硬化されて高屈折率層が形成される。硬化方法は、バインダー成分の種類に応じて適宜選択され、例えば加熱および光照射の少なくともいずれかの手段により、硬化性化合物（例えば、多官能モノマー或多官能オリゴマーなど）の架橋反応または重合反応を生起させる方法が挙げられる。なかでも、上記 (ハ) の組み合わせを用いて光照射することにより硬化性化合物を架橋反応または重合反応させて硬化したバインダーを形成する方法が好ましい。

【0094】

更に、高屈折率層形成用組成物を塗布と同時にまたは塗布後に、高屈折率無機微粒子の分散液に含有される分散剤を架橋反応または重合反応させることが好ましい。

【0095】

このようにして作製した硬化膜中のバインダーは、例えば、前記した分散剤とバインダ

ーの前駆体である硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーとが、架橋または重合反応し、バインダーに分散剤のアニオン性基が取りこまれた形となる。さらに、硬化膜中のバインダーは、アニオン性基が無機微粒子の分散状態を維持する機能を有するので、架橋または重合構造がバインダーに皮膜形成能を付与して、高屈折率無機微粒子を含有する硬化膜中の物理強度、耐薬品性、耐候性を改良することができる。

【0096】

前記（イ）の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩ビ酸ビ共重合体樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリメタアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、イミド樹脂等が挙げられる。

【0097】

また、前記（ロ）の反応硬化型樹脂としては、熱硬化型樹脂および／または電離放射線硬化型樹脂を使用することが好ましい。熱硬化型樹脂には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が挙げられる。電離放射線硬化型樹脂には、例えば、ラジカル重合性不飽和基〔（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニルオキシ基、スチリル基、ビニル基等〕および／またはカチオン重合性基（エポキシ基、チオエポキシ基、ビニルオキシ基、オキシタニル基等）の官能基を有する樹脂で、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂等が挙げられる。

【0098】

これらの反応硬化型樹脂に必要な応じて、架橋剤（エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物、ポリアミン化合物、メラミン化合物等）、重合開始剤（アゾビス化合物、有機過酸化化合物、有機ハロゲン化合物、オニウム塩化合物、ケトン化合物等のUV光開始剤等）等の硬化剤、重合促進剤（有機金属化合物、酸化合物、塩基性化合物等）等の従来公知の化合物を加えて使用する。具体的には、例えば、山下普三、金子東助「架橋剤ハンドブック」（大成社、1981年刊）記載の化合物が挙げられる。

【0099】

以下、硬化したバインダーの好ましい形成方法である前記（ハ）の組み合わせを用いて、光照射により硬化性化合物を架橋または重合反応させて硬化したバインダーを形成する方法について、主に説明する。

【0100】

光硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、ラジカル重合性またはカチオン重合性のいずれでもよい。

【0101】

ラジカル重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニルオキシ基、スチリル基、アリル基等のエチレン性不飽和基等が挙げられ、中でも（メタ）アクリロイル基が好ましい。分子内に2個以上のラジカル重合性基を含有する多官能モノマーを含有することが好ましい。

【0102】

ラジカル重合性多官能モノマーとしては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも2個有する化合物から選ばれることが好ましい。好ましくは、分子中に2～6個の末端エチレン性不飽和結合を有する化合物である。このような化合物群はポリマー材料分野において広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー（すなわち2量体、3量体およびオリゴマー）またはそれらの混合物、並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつことができる。

【0103】

ラジカル重合性モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が挙げられる。

【0104】

また、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類やアミド類と、単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との反応物も好適である。さらに別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0105】

脂肪族多価アルコール化合物としては、アルカンジオール、アルカントリオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサントリオール、イノシトール、シクロヘキサジメタノール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリン等が挙げられる。これら脂肪族多価アルコール化合物と、不飽和カルボン酸との重合性エステル化合物（モノエステルまたはポリエステル）、例として、例えば、特開 2001-139663 号公報明細書段落番号 [0026] ~ [0027] 記載の化合物が挙げられる。

【0106】

その他の重合性エステルの例としては、例えば、ビニルメタクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、特公昭 46-27926 号、特公昭 51-47334 号、特開昭 57-196231 号記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開平 2-226149 号等記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平 1-165613 号記載のアミノ基を有するもの等も好適に用いられる。

【0107】

さらに脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とから形成される重合性アミドの具体例としては、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス（メタ）アクリルアミド、キシリレンビス（メタ）アクリルアミド、特公昭 54-21726 号記載のシクロヘキシレン構造を有するもの等を挙げることができる。

【0108】

さらにまた、1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物（特公昭 48-41708 号公報等）、ウレタンアクリレート類（特公平 2-16765 号等）、エチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物（特公昭 62-39418 号等）、ポリエステルアクリレート類（特公昭 52-30490 号等）、更に、日本接着協会誌 vol. 20, No. 7, 300~308 頁（1984 年）に記載の光硬化性モノマーおよびオリゴマーも使用することができる。

これらラジカル重合性の多官能モノマーは、二種類以上を併用してもよい。

【0109】

次に、高屈折率層のバインダーの形成に用いることができるカチオン重合性基含有の化合物（以下、「カチオン重合性化合物」または「カチオン重合性有機化合物」とも称する）について説明する。

【0110】

本発明に用いられるカチオン重合性化合物は、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応および／または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、エポキシ化合物、環状チオエーテル化合物、環状エーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニル炭化水素化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げることができる。本発明では前記したカチオン重合性有機

化合物のうちの1種を用いても2種以上を用いてもよい。

【0111】

カチオン重合性基含有化合物としては、1分子中のカチオン重合性基の数は2～10個が好ましく、特に好ましくは2～5個である。該化合物の分子量は3000以下であり、好ましくは200～2000の範囲、特に好ましくは400～1500の範囲である。分子量が該下限値以上であれば、皮膜形成過程での揮発が問題となるなどの不都合が生じることがなく、また該上限値以下であれば、高屈折率層形成用組成物との相溶性が悪くなるなどの問題を生じないので好ましい。

【0112】

前記エポキシ化合物としては脂肪族エポキシ化合物および芳香族エポキシ化合物が挙げられる。

【0113】

脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどを挙げることができる。さらに、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチルエポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アミノ油、エポキシ化ポリブタジエンなどを挙げることができる。また、脂環式エポキシ化合物としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、または不飽和脂環族環（例えば、シクロヘキセン、シクロペンテン、ジシクロオクテン、トリシクロデセン等）含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物などを挙げることができる。

【0114】

また、芳香族エポキシ化合物としては、例えば少なくとも1個の芳香核を有する1価または多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のモノまたはポリグリシジルエーテルを挙げることができる。これらのエポキシ化合物として、例えば、特開平11-242101号明細書中の段落番号[0084]～[0086]記載の化合物、特開平10-158385号明細書中の段落番号[0044]～[0046]記載の化合物等が挙げられる。

【0115】

これらのエポキシ化合物のうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシドおよび脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシ化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0116】

環状チオエーテル化合物としては、上記のエポキシ環がチオエポキシ環となる化合物が挙げられる。

環状エーテルとしてのオキセタン基を含有する化合物としては、具体的には、例えば特開2000-239309号明細書中の段落番号[0024]～[0025]に記載の化合物等が挙げられる。これらの化合物は、エポキシ基含有化合物と併用することが好ましい。

【0117】

スピロオルソエステル化合物としては、例えば特表2000-506908号公報等記載の化合物を挙げることができる。

【0118】

ビニル炭化水素化合物としては、スチレン化合物、ビニル基置換脂環炭化水素化合物（ビニルシクロヘキサン、ビニルビシクロヘプテン等）、前記ラジカル重合性モノマーで記載の化合物、プロペニル化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 32, 2895 (1994

）記載等）、アルコキシアレン化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 33, 2493（1995）記載等）、ビニル化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, 1015（1996）、特開 2002-29162 号等記載）、イソプロペニル化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, 2051（1996）記載等）等を挙げることができる。

2 種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0119】

また、前記多官能性化合物は、前記のラジカル重合性基およびカチオン重合性基から選ばれる少なくとも各 1 種を少なくとも分子内に含有する化合物を用いることが好ましい。例えば、特開平 8-277320 号明細書中の段落番号 [0031] ～ [0052] 記載の化合物、特開 2000-191737 号明細書中の段落番号 [0015] 記載の化合物等が挙げられる。本発明に供される化合物は、これらに限定されるものではない。

【0120】

以上述べたラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物とを、ラジカル重合性化合物：カチオン重合性化合物の質量比で、90：10～20：80 の割合で含有していることが好ましく、80：20～30：70 の割合で含有していることがより好ましい。

【0121】

次に、前記（ハ）の組み合わせにおいて、バインダー前駆体と組み合わせて用いられる重合開始剤について詳述する。

【0122】

重合開始剤としては、熱重合開始剤、光重合開始剤などが挙げられる。

前記重合開始剤は、光および／または熱照射により、ラジカルもしくは酸を発生する化合物であることが好ましい。前記光重合開始剤は、極大吸収波長が 400 nm 以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、取り扱いを白灯下で実施することができる。また、近赤外線領域に極大吸収波長を持つ化合物を用いることもできる。

【0123】

まず、ラジカルを発生する化合物について詳述する。

本発明において好適に用いられるラジカルを発生する化合物は、光および／または熱照射によりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を、開始、促進させる化合物を指す。公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを、適宜、選択して用いることができる。また、ラジカルを発生する化合物は、単独または 2 種以上を併用して用いることができる。

【0124】

ラジカルを発生する化合物としては、例えば、従来公知の有機過酸化化合物、アゾ系重合開始剤等の熱ラジカル重合開始剤、有機過酸化化合物（特開 2001-139663 号等）、アミン化合物（特公昭 44-20189 号公報記載）、メタロセン化合物（特開平 5-83588 号公報、特開平 1-304453 号公報等記載）、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物（米国特許第 3, 479, 185 号等記載）、ジスルホン化合物（特開平 5-239015 号公報、特開昭 61-166544 号公報等）、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機ホウ酸化合物等の光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

【0125】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林 等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924（1969）、米国特許第 3, 905, 815 号明細書、特開平 5-27830 号、M. P. Hutt “Journal of Heterocyclic Chemistry” 1（No3）、（1970）」等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物：s-トリアジン化合物が挙げられる。より好適には、少なくとも一つのモノ、ジまたはトリハロゲン置換メチ

ル基が s-トリアジン環に結合した s-トリアジン誘導体が挙げられる。

【0126】

上記カルボニル化合物としては、例えば、「最新 UV硬化技術」60～62ページ[(株)技術情報協会刊、1991年]、特開平8-134404号明細書の段落番号[0015]～[0016]、同11-217518号明細書の段落番号[0029]～[0031]に記載の化合物等が挙げられ、アセトフェノン系、ヒドロキシアセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサン系、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体、ベンジルジメチルケタール、アシルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0127】

上記有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特許第2764769号、特開2002-116539号等の各公報、および、Kunz, Martin "Rad Tech' 98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩記載される化合物があげられる。例えば、前記特開2002-116539号明細書の段落番号[0022]～[0027]記載の化合物が挙げられる。またその他の有機ホウ素化合物としては、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

【0128】

これらのラジカル発生化合物は、1種のみを添加しても、2種以上を併用してもよい。添加量としては、ラジカル重合性モノマーの全量に対し0.1～30質量%、好ましくは0.5～25質量%、特に好ましくは1～20質量%で添加することができる。この範囲において、高屈折率層用組成物の経時安定性が問題なく高い重合性となる。

【0129】

次に、光重合開始剤として用いることができる光酸発生剤について詳述する。

酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、またはマイクロレジスト等に使用されている公知の酸発生剤等、公知の化合物およびそれらの混合物等が挙げられる。また、酸発生剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、ジスルホン化合物、オニウム化合物等が挙げられ、これらのうち有機ハロゲン化合物、ジスルホン化合物の具体例は、前記ラジカルを発生する化合物の記載と同様のものが挙げられる。

【0130】

オニウム化合物としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、イミニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アルソニウム塩、セレノニウム塩等が挙げられ、例えば特開2002-29162号明細書の段落番号[0058]～[0059]に記載の化合物等が挙げられる。

【0131】

前記酸発生剤としては、オニウム塩が特に好適に用いられ、中でも、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、イミニウム塩が、光重合開始の光感度、化合物の素材安定性等の点から好ましい。

【0132】

本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、例えば、特開平9-268205号公報の段落番号[0035]に記載のアミル化されたスルホニウム塩、特開2000-71366号明細書の段落番号[0010]～[0011]に記載のジアリールヨードニウム塩またはトリアリールスルホニウム塩、特開2001-288205号公報の段落番号[0017]に記載のチオ安息香酸S-フェニルエステルのスルホニウム塩、特開2001-133696号公報の段落番号[0030]～[0033]に記載のオニウム塩等が挙げられる。

【0133】

酸発生剤の他の例としては、特開 2002-29162 号公報の段落番号 [0059] ~ [0062] に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、光分解してスルホン酸を発生する化合物（イミノスルフォネート等）等の化合物が挙げられる。

【0134】

これらの酸発生剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの酸発生剤は、全カチオン重合性モノマーの全質量 100 質量部に対し 0.1 ~ 20 質量%、好ましくは 0.5 ~ 15 質量%、特に好ましくは 1 ~ 10 質量%の割合で添加することができる。添加量が上記範囲において、高屈折率用組成物の安定性、重合反応性等から好ましい。

【0135】

本発明における高屈折率層形成用組成物は、ラジカル重合性化合物またはカチオン重合性化合物の合計質量に対して、ラジカル重合開始剤を 0.5 ~ 10 質量%またはカチオン重合開始剤を 1 ~ 10 質量%の割合で含有していることが好ましい。より好ましくは、ラジカル重合開始剤を 1 ~ 5 質量%、またはカチオン重合開始剤を 2 ~ 6 質量%の割合で含有する。

【0136】

本発明で用いられる高屈折率層形成用組成物には、紫外線照射により重合反応を行う場合、従来公知の紫外線分光増感剤、化学増感剤を併用してもよい。これらの増感剤としては、例えばミヒラズケトン、アミノ酸（グリシンなど）、有機アミン（ブチルアミン、ジブチルアミンなど）等が挙げられる。

【0137】

また、近赤外線照射により重合反応を行う場合には、近赤外線分光増感剤を併用することが好ましい。併用する近赤外線分光増感剤は、700 nm 以上の波長域の少なくとも一部に吸収帯を有する光吸収物質であればよく、分子吸光係数が 10000 以上の値を有する化合物が好ましい。更には、750 ~ 1400 nm の領域に吸収を有し、かつ分子吸光係数が 20000 以上の値が好ましい。また、420 nm ~ 700 nm の可視光波長域に吸収の谷があり、光学的に透明であることがより好ましい。

【0138】

近赤外線分光増感剤は、近赤外線吸収顔料および近赤外線吸収染料として知られる種々の顔料および染料を用いることができる。その中でも、従来公知の近赤外線吸収剤を用いることが好ましい。市販の染料並びに、文献 [例えば、「化学工業」1986 年 5 月号 45 ~ 51 頁の「近赤外吸収色素」、「90 年代機能性色素の開発と市場動向」第 2 章 2.3 項（1990 年）シーエムシー、「特殊機能色素」[池森・柱谷編集、1986 年、（株）シーエムシー発行]、J. FABI AN, Chem. Rev., 92 巻 1197 ~ 1226 頁（1992 年）]、日本感光色素研究所が 1995 年に発行したカタログ、Exciton Inc. が 1989 年に発行したレーザー色素カタログおよび特許に記載されている公知の染料が利用できる。

【0139】

(B) 加水分解性官能基を含有する有機金属化合物およびこの有機金属化合物の部分縮合物

本発明に用いられる高屈折率層のマトリクスとして、加水分解可能な官能基を含有する有機金属化合物を用いて、ゾルゲル反応により塗布膜形成後に硬化された膜を形成することも好ましい。

【0140】

有機金属化合物としては、Si、Ti、Zr、Al 等からなる化合物が挙げられる。加水分解可能な官能基な基としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基が挙げられ、特に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。好ましい有機金属化合物は、下記一般式 (1) で表される有機ケイ素化合物およびその部分加水分解物（部分縮合物）である。なお、一般式 (1) で表

される有機ケイ素化合物は、容易に加水分解し、引き続いて脱水縮合反応が生じることはよく知られた事実である。

【0141】

一般式(1): $(R^a)_\alpha - Si(X_1)_{4-\alpha}$

一般式(1)中、 R^a は、置換もしくは無置換の炭素数1~30脂肪族基または炭素数6~14アリール基を表す。 X_1 は、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子等)、OH基、 OR^b 基、 $OCOR^b$ 基を表す。ここで、 R^b は置換もしくは無置換のアルキル基を表す。 α は0~3の整数を表し、好ましくは0、1または2、特に好ましくは1である。但し、 α が0の場合は、 X は OR^b 基または $OCOR^b$ 基を表す。

【0142】

一般式(1)において R^a の脂肪族基としては、好ましくは炭素数1~18(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ベンジル基、フェネチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル、ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基等)が挙げられる。より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは1~8のものである。 R^a のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

【0143】

置換基としては特に制限はないが、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素等)、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基(メチル、エチル、*i*-プロピル、プロピル、*t*-ブチル等)、アリール基(フェニル、ナフチル等)、芳香族ヘテロ環基(フリル、ピラゾリル、ピリジル等)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、*i*-プロポキシ、ヘキシルオキシ等)、アリールオキシ(フェノキシ等)、アルキルチオ基(メチルチオ、エチルチオ等)、アリールチオ基(フェニルチオ等)、アルケニル基(ビニル、*1*-プロペニル等)、アルコキシシリル基(トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等)、アシルオキシ基(アセトキシ、(メタ)アクリロイル等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル等)、カルバモイル基(カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*、*N*-ジメチルカルバモイル、*N*-メチル-*N*-オクチルカルバモイル等)、アシルアミノ基(アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等)等が好ましい。

【0144】

これらの置換基のうちで、更に好ましくは水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基であり、特に好ましくはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基((メタ)アクリロイル)、重合性のアシルアミノ基(アクリルアミノ、メタクリルアミノ)である。またこれら置換基は更に置換されていてもよい。

【0145】

前記のように R^b は置換もしくは無置換のアルキルを表すが、アルキル基中の置換基の説明は R^a と同じである。

【0146】

一般式(1)の化合物の含有量は、高屈折率層の全固形分の10~80質量%が好ましく、より好ましくは20~70質量%、特に好ましくは30~50質量%である。

【0147】

一般式(1)の化合物の具体例として、例えば特開2001-166104号公報段落番号[0054]~[0056]記載の化合物が挙げられる。

【0148】

高屈折率層において、有機バインダーは、シラノール基を有するものであることが好ましい。バインダーがシラノール基を有することで、高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性がさらに改良され、好ましい。シラノール基は、例えば、高屈折率層形成用の塗布組成物を構成するバインダー形成成分として、バインダー前駆体(硬化性の多官能モノマー

や多官能オリゴマーなど)や重合開始剤、高屈折率無機微粒子の分散液に含有される分散剤と共に、架橋または重合性官能基を有する一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を該塗布組成物に配合し、この塗布組成物を透明保護フィルム上に塗布して、前記の分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマー、一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を架橋反応または重合反応させることによりバインダーに導入することができる。

【0149】

前記の有機金属化合物を硬化させるための加水分解・縮合反応は、触媒存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸類、シュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどの無機塩基類、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基類、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタネートなどの金属アルコキシド類、 β -ジケトン類または β -ケトエステル類の金属キレート化合物類等が挙げられる。具体的には、例えば特開2000-275403号公報中の段落番号[0071]～[0083]記載の化合物等が挙げられる。

【0150】

これらの触媒化合物の組成物中での割合は、有機金属化合物に対し、0.01～50質量%、好ましくは0.1～50質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%である。反応条件は有機金属化合物の反応性により適宜調節されることが好ましい。

【0151】

高屈折率層において、マトリックスは特定の極性基を有することも好ましい。特定の極性基としては、アニオン性基、アミノ基、および四級アンモニウム基が挙げられる。アニオン性基、アミノ基および四級アンモニウム基の具体例としては、前記分散剤について述べたものと同様のものが挙げられる。

【0152】

特定の極性基を有する高屈折率層のマトリックスは、例えば、高屈折率層形成用の塗布組成物に、高屈折率無機微粒子と分散剤を含む分散液を配合し、硬化膜形成成分として、特定の極性基を有するバインダー前駆体(特定の極性基を有する硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーなど)と重合開始剤の組み合わせおよび、特定の極性基を有し、かつ架橋または重合性官能基を有する一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の少なくともいずれかを配合し、さらに所望により、特定の極性基および、架橋または重合性の官能基を有する単官能性モノマーを配合し、該塗布組成物を透明保護フィルム上に塗布して上記の分散剤、単官能性モノマー、多官能モノマーや多官能オリゴマーおよび/または一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を架橋または重合反応させることにより得られる。

【0153】

特定の極性基を有する単官能性モノマーは、塗布組成物の中で無機微粒子の分散助剤として機能することができ、好ましい。さらに、塗布後、分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマーと架橋反応、または、重合反応させてバインダーとすることで高屈折率層における無機微粒子の良好な均一な分散性を維持し、物理強度、耐薬品性、耐候性に優れた高屈折率層を作製することができる。

【0154】

アミノ基または四級アンモニウム基を有する単官能性モノマーの分散剤に対する使用量は、0.5～50質量%であることが好ましく、さらに好ましくは1～30質量%である。高屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に、架橋または重合反応によってバインダーを形成すれば、高屈折率層の塗布前に単官能性モノマーを有効に機能させることができる。

【0155】

また、本発明における高屈折率層のマトリックスとしては、前記した有機バインダーの(イ)に相当し、従来公知の架橋または重合性官能基を含有する有機ポリマーから硬化・形成されたものが挙げられる。高屈折率層形成後のポリマーが、さらに架橋または重合している構造を有することが好ましい。ポリマーの例には、ポリオレフィン(飽和炭化水素

からなる)、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。なかでも、ポリオレフィン、ポリエーテルおよびポリウレアが好ましく、ポリオレフィンおよびポリエーテルがさらに好ましい。硬化前の有機ポリマーとしての質量平均分子量は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が好ましく、より好ましくは $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ である。

【0156】

硬化前の有機ポリマーは、前記の内容と同様の、特定の極性基を有する繰り返し単位と、架橋または重合構造を有する繰り返し単位とを有する共重合体であることが好ましい。ポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、全繰り返し単位中の0.5～99質量%であることが好ましく3～95質量%であることがさらに好ましく、6～90質量%であることが最も好ましい。繰り返し単位は、二つ以上の同じでも異なってもよいアニオン性基を有していてもよい。

【0157】

シラノール基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、2～98モル%であることが好ましく、4～96モル%であることがさらに好ましく、6～94モル%であることが最も好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、0.1～50質量%であることが好ましく、更には0.5～30質量%が好ましい。

【0158】

なお、シラノール基、アミノ基、および四級アンモニウム基は、アニオン性基を有する繰り返し単位または、架橋もしくは重合構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。

【0159】

ポリマー中の架橋または重合構造を有する繰り返し単位の割合は、1～90質量%であることが好ましく、5～80質量%であることがさらに好ましく、8～60質量%であることが最も好ましい。

【0160】

バインダーが架橋または重合してなるマトリックスは、高屈折率層形成用組成物を透明保護フィルム上に塗布して、塗布と同時にまたは塗布後に、架橋または重合反応によって形成することが好ましい。

【0161】

(高屈折率層の他の組成物)

本発明における高屈折率層は、更に用途・目的によって適宜他の化合物を添加することができる。例えば、高屈折率層の上に低屈折率層を有する場合、高屈折率層の屈折率は透明保護フィルムの屈折率より高いことが好ましく、高屈折率層に、芳香環、フッ素以外のハロゲン化元素(例えば、Br, I, Cl等)、S, N, P等の原子を含有すると有機化合物の屈折率が高くなることから、これらを含有する硬化性化合物などの架橋または重合反応で得られるバインダーも好ましく用いることができる。

【0162】

高屈折率層には、前記の成分(無機微粒子、重合開始剤、増感剤など)以外に、樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、カップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤(顔料、染料)、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、導電性の金属微粒子等を添加することもできる。

【0163】

[高屈折率層の形成]

高屈折率層は、後述する透明保護フィルム上に、直接または他の層を介して、上述の高屈折率層形成用組成物の塗布液を塗布して構築することが好ましい。本発明で用いられる高屈折率層用塗布液は、無機微粒子分散物、マトリックスバインダー用液、必要に応じて用いる添加剤を塗布用分散媒にそれぞれ所定の濃度に混合・希釈して調整される。

【0164】

塗布に用いる塗布液は、塗布前に濾過することが好ましい。濾過のフィルターは、塗布液中の成分が除去されない範囲でできるだけ孔径の小さいものを使うことが好ましい。濾過には絶対濾過精度が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらには $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ のフィルターが用いられることが好ましい。フィルターの厚さは、 $0.1 \sim 10 \text{mm}$ が好ましく、更には $0.2 \sim 2 \text{mm}$ が好ましい。その場合、ろ過圧力は $15 \text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下、さらには $10 \text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下、特に $2 \text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下で濾過することが好ましい。ろ過フィルター部材は、塗布液に影響を及ぼさなければ特に限定されない。具体的には、前記した無機化合物の湿式分散物のろ過部材と同様のものが挙げられる。また、濾過した塗布液を、塗布直前に超音波分散して、脱泡、分散物の分散保持を補助することも好ましい。

【0165】

本発明において高屈折率層は、後述する透明保護フィルム上に、以上述べた高屈折率層形成用組成物をディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、エクストルージョンコート法等の公知の薄膜形成方法で塗布し、乾燥、光および/または熱照射することにより作製することができる。好ましくは、光照射による硬化が、迅速硬化から有利である。更には、光硬化処理の後半で加熱処理することも好ましい。

【0166】

光照射の光源は、紫外線光域または近赤外線光のものであればいずれでもよく、紫外線光の光源として、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、メタルハライド灯、キセノン灯、太陽光等が挙げられる。波長 $350 \sim 420 \text{nm}$ の入手可能な各種レーザー光源をマルチビーム化して照射してもよい。また、近赤外光光源としてはハロゲンランプ、キセノンランプ、高圧ナトリウムランプが挙げられ、波長 $750 \sim 1400 \text{nm}$ の入手可能な各種レーザー光源をマルチビーム化して照射してもよい。近赤外光光源を用いる場合、紫外線光源と組み合わせて用いる、あるいは高屈折率層塗設側と反対の透明保護フィルム面側より光照射してもよい。塗膜層内の深さ方向での膜硬化が表面近傍と遅滞無く進行し均一な硬化状態の硬化膜が得られる。

【0167】

光照射による光ラジカル重合の場合は、空気または不活性気体中で行なうことができるが、ラジカル重合性モノマーの重合の誘導期を短くするか、または重合率を十分に高める等のために、できるだけ酸素濃度を少なくした雰囲気とすることが好ましい。照射する紫外線の照射強度は、 $0.1 \sim 100 \text{mW}/\text{cm}^2$ 程度が好ましく、塗布膜表面上での光照射量は $100 \sim 1000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましい。また、光照射工程での塗布膜の温度分布は、均一なほど好ましく、 $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内が好ましく、更には $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 以内に制御されることが好ましい。この範囲において、塗布膜の面内および層内深さ方向での重合反応が均一に進行するので好ましい。

【0168】

高屈折率層の硬度は、JIS K-5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。また高屈折率層の耐擦傷性は、JIS K-5400に従うテーパー試験で、試験前後の高屈折率層を塗設した試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。高屈折率層のヘイズは低いほど好ましい。5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。

高屈折率層の膜厚は $30 \sim 500 \text{nm}$ が好ましく、さらに $50 \sim 300 \text{nm}$ の範囲内にあることがより好ましい。高屈折率層がハードコート層を兼ねる場合、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1 \sim 7 \mu\text{m}$ 、特に $2 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0169】

〔中屈折率層〕

前述の通り、少なくとも3層構造からなる反射防止膜は、高屈折率層が屈折率の異なる2層からなる積層構造であることが好ましい。すなわち、透明保護フィルム、2つの高屈折率層のうち屈折率の低い方の層（中屈折率層）、2つの高屈折率層のうち屈折率の高い

方の層（高屈折率層）、低屈折率層（最外層）の順序の層構成を有することが好ましい。中屈折率層は、透明保護フィルムの屈折率と高屈折率層の屈折率の中間の屈折率を有する。このように各屈折率層の屈折率は相対的なものである。中屈折率層は、高屈折率層と同じ方法で中屈折率層形成用組成物を塗設して形成する。

【0170】

本発明における中屈折率層を構成する材料は、従来公知の材料の何れでもよいが、前記高屈折率層と同様のものを用いることが好ましい。屈折率は無機微粒子の種類、使用量で容易に調整され、前記高屈折率層に記載の内容と同様にして、膜厚 30～500 nm の薄層を形成する。更に好ましくは、50～300 nm の膜厚である。

【0171】

〔ハードコート層〕

ハードコート層は、反射防止膜に物理強度を付与するために透明保護フィルムの表面に設けることができる。特に透明保護フィルムと前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。

【0172】

ハードコート層は、光および／または熱の硬化性化合物の架橋反応、または、重合反応により形成されることが好ましい。例えば、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、多官能モノマー或多官能オリゴマーまたは加水分解性官能基含有の有機金属化合物を含む塗布組成物を透明保護フィルム上に塗布し、硬化性化合物を架橋反応、または、重合反応させることにより形成することができる。

【0173】

硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、また加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。具体的には、高屈折率層のマトリックスバインダーと同様の内容のものが挙げられる。

【0174】

ハードコート層は、一次粒子の平均粒径が 300 nm 以下の無機微粒子を含有することが好ましい。より好ましくは 10～150 nm であり、さらに好ましくは 20～100 nm である。ここでいう平均粒径は質量平均径である。一次粒子の平均粒径を 200 nm 以下にすることで透明性を損なわないハードコート層を形成できる。無機微粒子はハードコート層の硬度を高くすると共に、塗布層の硬化収縮を抑える機能がある。また、ハードコート層の屈折率を制御する目的にも添加される。ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば特開 2002-144913 号公報、同 2000-9908 号公報、WO 0/46617 号公報等に記載の内容のものが挙げられる。ハードコート層における無機微粒子の含有量は、ハードコート層の全質量に対し 10～90 質量%であることが好ましく、より好ましくは 15～80 質量%である。

【0175】

前記したように、高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。高屈折率層がハードコート層を兼ねる場合、高屈折率層で記載した手法を用いて無機微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2～10 μm であることが好ましく、より好ましくは 0.5～7 μm 、特に好ましくは 0.7～5 μm である。

【0176】

ハードコート層の硬度は、JIS K-5400 に従う鉛筆硬度試験で、H 以上であることが好ましく、2H 以上であることがさらに好ましく、3H 以上であることが最も好ましい。またハードコート層の耐擦傷性は、JIS K-5400 に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

【0177】

〔低屈折率層〕

本発明における低屈折率層の屈折率は、反射防止性を付与する目的で、好ましくは 1.

31~1.48の範囲であるのがよい。

【0178】

本発明における低屈折率層は、耐擦傷性、防汚性を有する最外層として構築されることが好ましい。そして、該低屈折率層は、屈折率1.17~1.37であり、平均粒径が低屈折率層の厚みの30%以上100%以下である中空構造の無機微粒子を少なくとも1種含有してなることを特徴とする。このような無機微粒子を低屈折率層に用いることにより、層自体の屈折率の上昇を抑えながら、しかも長時間の熱硬化や偏光膜を設けるために行う鹼化処理などの制約を受けることなく、低い屈折率と高い皮膜強度の両立を達成できる。

【0179】

[低屈折率層の硬化膜形成用素材]

更に上記低屈折率層には、低屈折率を実現し、かつ表面への滑り性の付与が効果的に行え、耐擦傷性を大きく向上させる手段として、従来公知のシリコンおよび／または含フッ素化合物の導入された硬化膜形成用素材を適宜適用することが好ましい。含フッ素化合物を含有することがより好ましい。特に、本発明における低屈折率層は、熱硬化性および／または光もしくは放射線（例えば電離放射線）硬化型の架橋性の含フッ素化合物を主体として形成され、硬化した含フッ素ポリマーにより構成されることが好ましい。

【0180】

そのため、本発明において低屈折率層は、上記無機微粒子、酸触媒の存在下で製造されてなる、下記一般式(2)で表されるオルガノシランの加水分解物および／またはその部分縮合物、および硬化性反応基を有する含フッ素ポリマーを、それぞれ少なくとも1種含有する硬化性の低屈折率層形成用組成物を塗布し硬化して形成される硬化膜であるのが好ましい。

【0181】

一般式(2): $(R^c)_\beta - Si(X_2)_{4-\beta}$

(式中、 R^c は置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表す。 X_2 は水酸基または加水分解可能な基を表す。 β は1~3の整数を表す。)

【0182】

また、低屈折率層形成用組成物は、更に、ラジカル重合性基および／またはカチオン重合性基から選ばれる重合性基を少なくとも2個以上含有する多官能重合性化合物および重合開始剤を含有するのが好ましい。以下、硬化性の低屈折率層形成用組成物について説明する。

【0183】

[低屈折率層形成用組成物]

(中空構造の無機微粒子)

上記低屈折率層はその屈折率上昇をより一層少なくするために、中空の無機微粒子（以下、中空粒子とすることがある）を用いることを特徴とする。中空粒子は屈折率が1.17~1.37、好ましくは1.17~1.35である。ここでの屈折率は粒子全体としての屈折率を表し、中空粒子を形成している外殻のみの屈折率を表すものではない。中空粒子をより低屈折率にするため、より空隙率を大きくしようとする、外殻の厚みが薄くなり、粒子の強度が弱くなるため、耐擦傷性の観点から中空粒子の屈折率は1.17以上とすることが必要である。

なお、これら中空粒子の屈折率はアッペ屈折率計〔アタゴ（株）製〕にて測定をおこなうことができる。

【0184】

なお、無機微粒子内の空腔の半径を r_i 、粒子外殻の半径を r_o とすると、中空粒子の空隙率 w (%)は下記数式(5)に従って計算される。

数式(5): $w = (4\pi r_i^3 / 3) / (4\pi r_o^3 / 3) \times 100$

中空粒子の空隙率は、好ましくは10~60%、さらに好ましくは20~60%、最も好ましくは30~60%である。

【0185】

中空の無機微粒子の平均粒径は、該低屈折率層の厚みの30%以上100%以下である。好ましくは35%以上80%以下、より好ましくは40%以上60%以下である。即ち、低屈折率層の厚みが100nmであれば、中空粒子の粒径は30nm以上100nm以下であり、好ましくは35nm以上80nm以下、より好ましくは40nm以上60nm以下の範囲となる。該平均粒径が前記の範囲であると、膜の強度が十分に発現されて好ましい。

【0186】

低屈折率層に用いられる無機微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）等の粒子が好ましい。特に好ましくは二酸化珪素（シリカ）粒子である。

無機微粒子の形状は米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、短繊維状、リング状、または不定形状であることが好ましい。

【0187】

（小サイズ粒径の無機微粒子）

また、平均粒径が低屈折率層の厚みの25%未満である無機微粒子（以下、「小サイズ粒径の無機微粒子」と称す）の少なくとも1種を、前記のこれより大きい粒径の無機微粒子（以下、この本発明の必須の無機微粒子を「大サイズ粒径の無機微粒子」と称すこともある）と併用することが好ましい。この小サイズ粒径の無機微粒子は中空構造をもたないものでよい。

【0188】

小サイズ粒径の無機微粒子は、大サイズ粒径の無機微粒子同士の隙間に存在することができるため、大サイズ粒径の無機微粒子の保持剤として寄与することができ、好ましい。また、原料コストの点でも好ましい。

【0189】

小サイズ粒径の無機微粒子の平均粒径は、低屈折率層が100nmの場合、1nm以上20nm以下が好ましく、5nm以上15nm以下が更に好ましく、10nm以上15nm以下が特に好ましい。

【0190】

小サイズ粒径の無機微粒子の使用量は、大サイズ粒径の無機微粒子（中空粒子）100質量部に対して5～100質量部が好ましく、より好ましくは10～80質量部である。

【0191】

具体的な化合物としては、前記の中空粒子で例示したと同様のものが挙げられる。特に好ましくは、ケイ素の酸化物が挙げられる。

【0192】

（無機微粒子の分散物）

上記した中空粒子、および小サイズ粒径の無機微粒子のいずれの無機微粒子も、分散液中または硬化性の低屈折率層形成用組成物溶液中で、分散安定化を図るために、あるいはバインダー成分との親和性、結合性を高めるために、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理、界面活性剤やカップリング剤等による化学的表面処理がなされていてもよい。カップリング剤の使用が特に好ましい。カップリング剤としては、アルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。なかでも、シランカップリング剤による処理が特に好ましい。

【0193】

上記カップリング剤は、低屈折率層の無機微粒子の表面処理剤として硬化性組成物溶液調製以前にあらかじめ表面処理を施すために用いられるが、該層塗布液調製時にさらに添加剤として添加して該層に含有させることが好ましい。

無機微粒子は、表面処理前に、媒体中に予め分散されていることが、表面処理の負荷軽減のために好ましい。

【0194】

上記無機微粒子の配合割合は、上記低屈折率層全組成物 100 質量部に対して 5～90 質量部とするのが膜の透明性、膜の強度等の点から好ましく、20～60 質量部とするのがさらに好ましい。また、中空粒子と他の粒子を配合する場合は、全粒子中の中空粒子は 5～95 質量部が好ましく、より好ましくは 10～90 質量部、特に好ましくは 30～80 質量部である。

【0195】

(含フッ素ポリマー)

前述の通り、本発明における低屈折率層は、熱硬化型および／または光または放射線（例えば電離放射線）硬化型の架橋性の含フッ素化合物を主体として形成され硬化した含フッ素ポリマーにより構成されているのが好ましい。

【0196】

本発明において、「含フッ素化合物を主体とする」とは、低屈折率層中に含まれる含フッ素化合物が低屈折率層の全質量に対し、50 質量%以上であることを意味し、60 質量%以上含まれることがより好ましい。

【0197】

含フッ素化合物の屈折率は 1.35～1.50 であることが好ましい。より好ましくは 1.36～1.47 である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を 35～80 質量%の範囲で含むことが好ましい。

【0198】

含フッ素化合物には、含フッ素ポリマー、含フッ素界面活性剤、含フッ素エーテル、含フッ素シラン化合物等が挙げられる。具体的には、例えば特開平 9-222503 号公報 段落番号 [0018]～[0026]、同 11-38202 号公報 段落番号 [0019]～[0030]、同 2001-40284 号公報 段落番号 [0027]～[0028] 等の記載の化合物等が挙げられる。

【0199】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしては、フッ素原子を含む繰り返し構造単位、架橋性もしくは重合性の官能基を含む繰り返し構造単位、およびそれ以外の置換基からなる繰り返し構造単位からなる共重合体が好ましい。すなわち、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーとの共重合体、すなわち、架橋性もしくは重合性の官能基である硬化性反応基を有する含フッ素ポリマーが好ましく、さらにその他のモノマーが共重合された含フッ素ポリマーを用いてもよい。

架橋性もしくは重合性の官能基としては従来公知の官能基の何れでもよい。

【0200】

架橋性の官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋性官能基を有する化合物は塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0201】

重合性の官能基としては、ラジカル重合性基、カチオン重合性基が挙げられる。好ましくは、ラジカル重合性基（例えば、（メタ）アクリロイル基、スチリル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（例えば、エポキシ基、チオエポキシ基、オキセタニル基等）が挙げられる。

【0202】

其の他の繰り返し構造単位としては、溶媒可溶化のために炭化水素系共重合成分により形成される繰り返し構造単位が好ましく、このような構造単位をポリマー全体中 50 質量

%程度導入したフッ素系ポリマーが好ましい。この際には、シリコン化合物と組み合わせることが好ましい。

【0203】

シリコン化合物としては、ポリシロキサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基または重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば、上市品の「サイラプレーン」[チッソ(株)製]等の反応性シリコン、特開平11-258403号公報に記載のポリシロキサン構造の両末端にシラノール基含有の化合物等が挙げられる。

【0204】

架橋または重合性基を有する含フッ素ポリマーの架橋または重合反応は、最外層を形成するための硬化性組成物を塗布と同時または塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。

【0205】

この際、用いることのできる重合開始剤は前記の高屈折率層に記載の内容と同一のものが挙げられる。

【0206】

紫外線照射により重合反応を行う場合には、従来公知の紫外線分光増感剤、化学増感剤を併用してもよい。例えばミヒラーズケトン、アミノ酸(グリシンなど)、有機アミン(ブチルアミン、ジブチルアミンなど)等が挙げられる。

【0207】

共重合してもよいその他のモノマーには特に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類(N- γ -ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0208】

上記のポリマーに対しては特開平10-25388号および特開平10-147739号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用してもよい。

【0209】

また、低屈折率層としては、シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化して形成されるゾルゲル硬化膜も好ましく用いられる。

【0210】

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物(特開昭58-142958号公報、同58-147483号公報、同58-147484号公報等記載の化合物)、特開平9-157582号公報記載のパーフルオロアルキル基含有シランカップリング剤、フッ素含有長鎖基であるポリ「パーフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物(特開2000-117902号公報、同2001-48590号公報、同2002-53804号公報記載の化合物等)等が挙げられる。

【0211】

併用する触媒としては、従来公知の化合物が挙げられ、上記文献中に記載のものが好ましく挙げられる。

【0212】

本発明で特に有用な硬化性反応基を有する含フッ素ポリマーとしては、パーフルオロオレフィン、パーフルオロシクロオレフィン、非共役パーフルオロジエンから選ばれるパーフルオロ化合物類とビニルエーテル類またはビニルエステル類の共重合体が挙げられる。

特に単独で架橋反応可能な基〔（メタ）アクリロイル基等のラジカル反応性基、エポキシ基、オキセタニル基等の開環重合性基等〕を有していることが好ましい。これらの架橋反応性基含有重合単位はポリマーの全重合単位の5～70モル%を占めていることが好ましく、特に好ましくは30～60モル%を占めていることである。

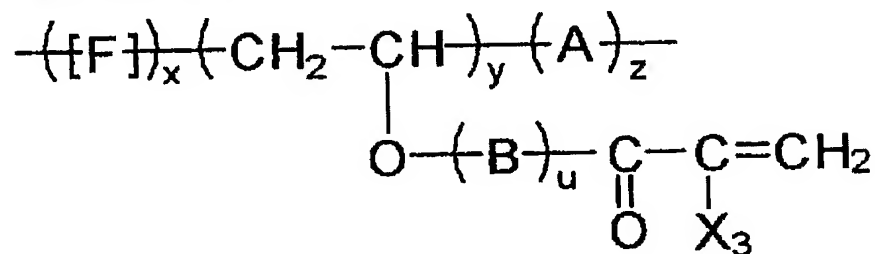
【0213】

本発明に用いられる共重合体の好ましい態様として下記一般式（3）で表される化合物が挙げられる。

【0214】

【化1】

一般式（3）



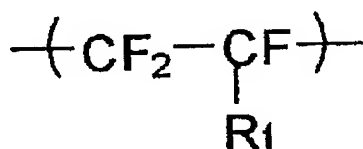
【0215】

式（3）中、成分〔F〕は、以下の成分（pf1）、成分（pf2）または成分（pf3）を表す。

【0216】

【化2】

成分（pf1）



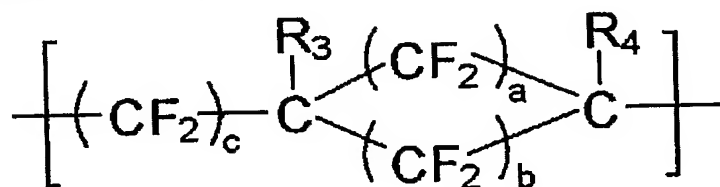
【0217】

成分（pf1）において、 R_1 はF原子または炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を表す。

【0218】

【化3】

成分（pf2）



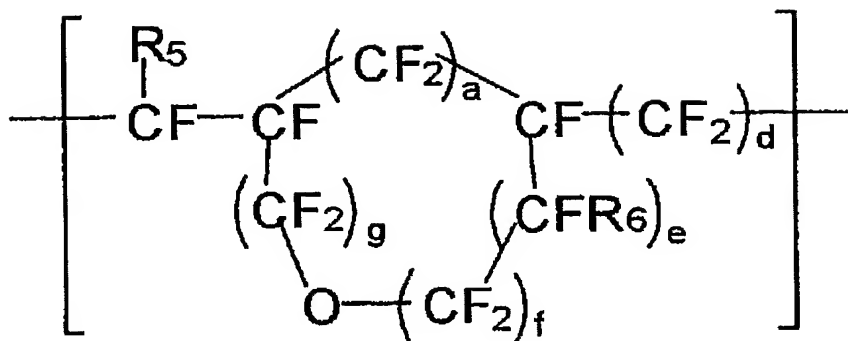
【0219】

成分（pf2）において、 R_3 、 R_4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、フッ素原子または $\text{---C}_j\text{F}_{2j+1}$ 基を表わし、 j は1～4の整数（好ましくは j は1または2）を表わす。 a は0または1、 b は2～5の整数を表わす。 c は0または1を表わす。 a および/または c が0の場合、それぞれ単結合を表す。

【0220】

【化4】

成分(pf3)



【 0 2 2 1 】

成分 (p f 3) において、R₅、R₆は、それぞれフッ素原子または-CF₃基を表わす。aは、上記成分 (p f 2) と同様0または1を表す。dは0または1、eは0または1～4の整数、fは0または1、gは0または1～5の整数を表わす。d、e、fおよび/またはgが0の場合、それぞれ単結合を表す。また (e + f + g) は1～6の範囲の整数である。

【0 2 2 2】

前記の一般式(3)において、Bは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは2～4の連結基を表し、直鎖であっても分岐構造を有していてもよく、また環構造を有していてもよい。さらにO、N、Sから選ばれるヘテロ原子を有していてもよい。連結基Bの好ましい例としては、 $*-(CH_2)_2-O-*$ 、 $*-(CH_2)_2-NH-*$ 、 $*-(CH_2)_4-O-*$ 、 $*-(CH_2)_6-O-*$ 、 $*-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-*$ 、 $*-CONH-(CH_2)_3-O-*$ 、 $*-CH_2CH(OH)CH_2-O-*$ 、 $*-CH_2CH_2OCONH(CH_2)_3-O-*$ (ここで、*はポリマー主鎖側の連結部位を表し、**は(メタ)アクリロイル基側の連結部位を表す。)等が挙げられる。uは0または1を表す。

【 0 2 2 3 】

また一般式(3)において、 X_3 は水素原子またはメチル基を表す。硬化反応性の観点から、より好ましくは水素原子である。

【 0 2 2 4 】

さらに一般式(3)中、Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表わし、成分[F]に相当するモノマーと共重合可能な単量体の構成成分であれば特に制限はなく、下層への密着性、ポリマーのT_g(皮膜硬度に寄与する)、溶媒への溶解性、透明性、滑り性、防塵・防汚性等種々の観点から適宜選択することができ、目的に応じて単一または複数のビニルモノマーによって構成されていてもよい。

【 0 2 2 5 】

Aの好ましい例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、アリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリレート類、スチレン、*p*-ヒドロキシメチルスチレン等のスチレン誘導体、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸およびその誘導体等を挙げることができるが、より好ましくはビニルエーテル誘導体、ビニルエステル誘導体であり、特

に好ましくはビニルエーテル誘導体である。

【0226】

x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表わし、 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ を満たす値を表す。好ましくは、 $35 \leq x \leq 55$ 、 $30 \leq y \leq 60$ 、 $0 \leq z \leq 20$ の場合であり、特に好ましくは $40 \leq x \leq 55$ 、 $40 \leq y \leq 55$ 、 $0 \leq z \leq 10$ の場合である。但し、 $x + y + z = 100$ である。

【0227】

特に好ましくは、一般式(3)において[F]成分が(pf1)成分のものが挙げられ、具体的には特開2004-45462号公報明細書段落番号「0043」～「0047」に記載の化合物等が挙げられる。

【0228】

(オルガノシラン化合物)

次に、前記一般式(2)で表されるオルガノシランの加水分解物および／またはその部分縮合物について説明する。

一般式(2)： $(R^c)_\beta - Si(X_2)_{4-\beta}$

【0229】

上記一般式(2)において、 R^c は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。アルキル基として好ましくは、炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは1～6のものであり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、デシル、ヘキサデシル等が挙げられる。アリール基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

【0230】

X_2 は、水酸基または加水分解可能な基を表し、例えばアルコキシ基(炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる)、ハロゲン原子(例えばCl、Br、I等)、および R^dCOO (R^d は水素原子または炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば CH_3COO 、 C_2H_5COO 等が挙げられる)で表される基が挙げられ、好ましくはアルコキシ基であり、特に好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。

β は1～3の整数を表し、好ましくは1または2であり、特に好ましくは1である。

【0231】

R^c または X_2 が複数存在するとき、複数の R^c または X_2 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

【0232】

R^c に含まれる置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素等)、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基(メチル、エチル、i-プロピル、プロピル、t-ブチル等)、アリール基(フェニル、ナフチル等)、芳香族ヘテロ環基(フリル、ピラゾリル、ピリジル等)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、i-プロポキシ、ヘキシルオキシ等)、アリールオキシ(フェノキシ等)、アルキルチオ基(メチルチオ、エチルチオ等)、アリールチオ基(フェニルチオ等)、アルケニル基(ビニル、1-プロペニル等)、アシルオキシ基(アセトキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル等)、カルバモイル基(カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-オクチルカルバモイル等)、アシルアミノ基(アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等)等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていてもよい。

【0233】

R^c が複数ある場合は、少なくとも一つが置換アルキル基もしくは置換アリール基であることが好ましい。

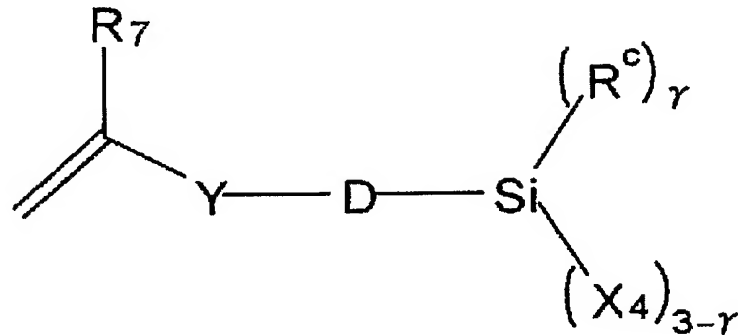
【0234】

前記一般式(2)で表されるオルガノシラン化合物の中でも、下記一般式(2-1)で表されるビニル重合性の置換基を有するオルガノシラン化合物が好ましい。

【0235】

【化5】

一般式(2-1)



【0236】

上記一般式(2-1)において、 R_7 は水素原子、メチル基、メトキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子、または塩素原子を表す。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。水素原子、メチル基、メトキシ基、メトキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子、および塩素原子が好ましく、水素原子、メチル基、メトキシカルボニル基、フッ素原子、および塩素原子が更に好ましく、水素原子およびメチル基が特に好ましい。

【0237】

Yは単結合もしくは $^*-\text{COO}-^*$ 、 $^*-\text{CONH}-^*$ または $^*-\text{O}-^*$ を表し、単結合、 $^*-\text{COO}-^*$ および $^*-\text{CONH}-^*$ が好ましく、単結合および $^*-\text{COO}-^*$ が更に好ましく、 $^*-\text{COO}-^*$ が特に好ましい。ここで * は $=\text{C}(\text{R}_7)$ に結合する位置を、 ** はDに結合する位置を表す。

【0238】

Dは2価の連結鎖を表す。具体的には、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、内部に連結基(例えば、エーテル、エステル、アミドなど)を有する置換もしくは無置換のアルキレン基、内部に連結基を有する置換もしくは無置換のアリーレン基が挙げられ、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、内部に連結基を有するアルキレン基が好ましく、無置換のアルキレン基、無置換のアリーレン基、内部にエーテルまたはエステル連結基を有するアルキレン基が更に好ましく、無置換のアルキレン基、内部にエーテルまたはエステル連結基を有するアルキレン基が特に好ましい。置換基は、ハロゲン、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アリール基等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていてもよい。

【0239】

γ は0または1を表す。 X_4 が複数存在するとき、複数の X_4 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 γ として好ましくは0である。 R^c は一般式(2)と同義であり、置換もしくは無置換のアルキル基、無置換のアリール基が好ましく、無置換のアルキル基、無置換のアリール基が更に好ましい。 X_4 は一般式(2)の X_2 と同じものを表し、ハロゲン原子、水酸基、無置換のアルコキシ基が好ましく、塩素原子、水酸基、無置換の炭素数1~6のアルコキシ基が更に好ましく、水酸基、炭素数1~3のアルコキシ基が更に好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

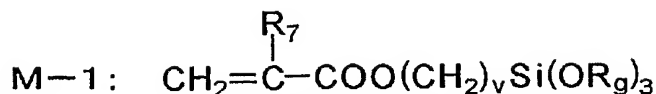
【0240】

一般式(2)、一般式(2-1)の化合物は2種類以上を併用してもよい。以下に一般式(2)、一般式(2-1)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるも

のではない。

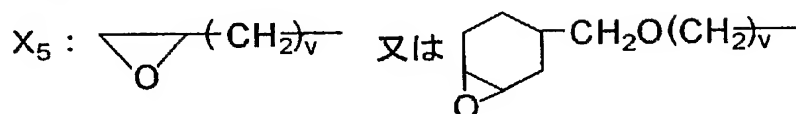
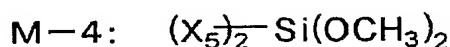
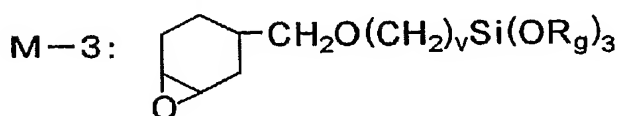
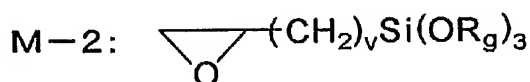
【 0 2 4 1 】

【化 6】



R_7 : 水素原子又はメチル基 v : 2~4の整数

R₉ : メチル基又はエチル基



【0 2 4 2】

オルガノシラン化合物の加水分解物および／または部分縮合物は、一般に前記オルガノシラン化合物を触媒の存在下で処理して製造されるものである。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類；トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類；トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコキシド類；Zr、TiまたはAlなどの金属を中心金属とする金属キレート化合物等が挙げられる。本発明においては、無機酸類および有機酸類の酸触媒を用いるのが好ましい。中でも、無機酸では塩酸、硫酸が好ましく、有機酸では、水中での酸解離定数〔pKa値（25℃）〕が4.5以下のものが好ましく、更には、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が3.0以下の有機酸が好ましく、特に、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が好ましく、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、具体的には、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸が更に好ましく、シュウ酸が特に好ましい。

【 0 2 4 3 】

【0245】
低屈折率層における、含フッ素ポリマーに対するオルガノシランのゾル成分の使用量は、5～100質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましく、8～35質量%が更に好ましく、10～30質量%が特に好ましい。使用量が少なすぎると本発明の効果が得にくい、該上限値以下の使用量とすれば屈折率が増加しすぎたり、膜の形状・面状が悪化したりするなどの不具合が生じず、本発明の優れた効果を発揮することができるので該範囲内で適宜の量使用することが好ましい。

【 0 2 4 4 】

(多官能重合性化合物)

前述したように、前記の低屈折率層形成用の硬化性組成物には、更に多官能重合性化合物を添加することもできる。

【 0 2 4 5 】

多官能重合性化合物としては、ラジカル重合性官能基および／またはカチオン重合性官能基のいずれでも 2 個以上重合性基を含有してよい。ラジカル重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニルオキシ基、スチリル基、アリル基等のエチレン性不飽和基

等が挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基が好ましい。分子内に2個以上のラジカル重合性基を含有する多官能モノマーを含有することが好ましい。

【0246】

ラジカル重合性基を有するラジカル重合性多官能モノマーとしては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも2個有する化合物から選ばれることが好ましい。好ましくは、分子中に2～6個の末端エチレン性不飽和結合を有する化合物である。このような化合物群はポリマー材料分野において広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつことができる。

【0247】

本発明に用いられるカチオン重合性化合物は、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応および／または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、エポキシ化合物、環状チオエーテル化合物、環状エーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニル炭化水素化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げることができる。本発明では前記したカチオン重合性有機化合物のうちの1種を用いても2種以上を用いてもよい。カチオン重合性基含有化合物としては、1分子中のカチオン重合性基の数は2～10個が好ましく、特に好ましくは2～5個である。これらのラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物の具体的な内容としては、前記の高屈折率層に記載の多官能モノマーやオリゴマーと同様のものが挙げられる。

【0248】

上記したラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物とを、ラジカル重合性化合物：カチオン重合性化合物の質量比で、90：10～20：80の割合で含有していることが好ましく、80：20～30：70の割合で含有していることがより好ましい。またラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物とを含む前記多官能重合性化合物の配合量は、前記含フッ素ポリマー100質量部に対して、0.1～20質量部とするのが好ましい。

【0249】

(その他の添加剤)

本発明における低屈折率層には、以上述べた成分の他、防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のシリコン系化合物またはフッ素系化合物の防汚剤、滑り剤等を適宜添加されていることが好ましい。これらの添加剤を添加する場合には低屈折率層形成用の硬化性組成物全固形分の0.01～20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0.05～10質量%の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0.1～5質量%の場合である。

【0250】

シリコン系化合物の好ましい例としては、ジメチルシリルオキシ単位を繰り返し単位として複数個含む、化合物鎖の末端および／または側鎖に置換基を有するものが挙げられる。ジメチルシリルオキシを繰り返し単位として含む化合物鎖中には、ジメチルシリルオキシ以外の構造単位を含んでもよい。置換基は同一であっても異なってもよく、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としては、アクリロイル基、メタクメタクリロイル基、ビニル基、アリアル基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、フルオロアルキル基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシ基、アミノ基などを含む基が挙げられる。

【0251】

シリコン系化合物の分子量には特に制限はないが、10万以下であることが好ましく、5万以下であることが特に好ましく、3000～30000であることが最も好ましい。シリコン系化合物のシリコン原子含有量にも、特に制限はないが、18.0質量%以上であることが好ましく、25.0～37.8質量%であることが特に好ましく、30.0～37.0質量%であることが最も好ましい。

【0252】

好ましいシリコン系化合物の例としては、“X-22-174DX”、“X-22-2426”、“X-22-164b”、“X22-164C”、“X-22-170DX”、“X-22-176D”、“X-22-1821”[商品名:以上、信越化学(株)製]；“FM-0725”、“FM-7725”、“DMS-U22”、“RMS-033”、“RMS-083”、“UMS-182”[商品名:以上、チッソ(株)製]などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0253】

フッ素系化合物としては、フルオロアルキル基を有する化合物が好ましい。該フルオロアルキル基は炭素数1~20であることが好ましく、より好ましくは1~10であり、直鎖[例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等]であっても、分岐構造[例えば $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 等]であっても、脂環式構造(好ましくは5員環または6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等)であってもよく、エーテル結合を有していてもよい(例えば $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等)。該フルオロアルキル基は同一分子中に複数含まれていてもよい。

【0254】

フッ素系化合物は、さらに低屈折率層の皮膜との結合形成または相溶性に寄与する置換基を有していることが好ましい。該置換基は同一であっても異なってもよく、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシ基、アミノ基などが挙げられる。

【0255】

フッ素系化合物はフッ素原子を含まない化合物とのポリマーであってもオリゴマーであってもよく、分子量に特に制限はなく用いられる。フッ素系化合物のフッ素原子含有量には特に制限は無いが20質量%以上であることが好ましく、30~70質量%であることが特に好ましく、40~70質量%であることが最も好ましい。好ましいフッ素系化合物の例としては、“R-2020”、“M-2020”、“R-3833”、“M-3833”[商品名:以上、ダイキン化学工業(株)製]；「メガファックF-171」、「メガファックF-172」、「メガファックF-179A」、「ディフェンサMCF-300」[商品名:以上、大日本インキ(株)製]などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0256】

防塵性、帯電防止等の特性を付与する目的で、公知のカチオン系界面活性剤またはポリオキシアルキレン系化合物のような、防塵剤、帯電防止剤等を適宜添加することもできる。これら防塵剤、帯電防止剤は前述したシリコン系化合物やフッ素系化合物にその構造単位が機能の一部として含まれていてもよい。これらを添加剤として添加する場合には硬化性組成物全固形分の0.01~20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0.05~10質量%の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0.1~5質量%の場合である。好ましい化合物の例としては、「メガファックF-150」[商品名:大日本インキ(株)製]、“SH-3748”[商品名:東レダウコーニング(株)製]などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0257】

低屈折率層はまた、マイクロボイドを内包してもよい。具体的には、例えば特開平9-222502号公報、同9-288201号公報、同11-6902号公報等に記載の内容が挙げられる。

【0258】

さらに本発明においては、有機微粒子を用いることもでき、該有機微粒子としては、例

えば、特開平11-3820公報の段落番号[0020]～[0038]に記載の化合物等があげられ、その形状は、上述の無機微粒子と同じである。

【0259】

低屈折率層の厚さは0.03～0.2 μm が好ましく、0.05～0.15 μm がより好ましい。

【0260】

[低屈折率層の性状]

本発明における低屈折率層は、その表面エネルギーが26 mN/m以下、さらには15～25.8 mN/mの範囲であることが好ましい。表面エネルギーをこの範囲にすることが防汚性の点で好ましい。

【0261】

また上記低屈折率層は、熱硬化性または、光もしくは放射線（例えば電離放射線）硬化型の架橋性含フッ素化合物を含有する、含フッ素ポリマーによる硬化膜であれば防汚性の効果が発現されるので好ましい。特に、最外層となる低屈折率層中に含まれる含フッ素化合物が、最外層の全質量に対して50質量%以上であれば膜表面全体がムラ無く安定した特性を示すので好ましい。

【0262】

固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」（リアライズ社 1989.12.10発行）に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液を、偏光板の透明保護フィルム面上に滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。最外層表面の水に対する接触角は90°以上、さらには95°以上、特に100°以上であることが好ましい。

【0263】

また低屈折率層表面の動摩擦係数は、0.25以下であることが好ましく、さらには0.05～0.25、特に0.03～0.15であることが好ましい。ここで記載した動摩擦係数とは、直径5 mmのステンレス剛球に0.98 Nの荷重をかけ、速度60 cm/分で表面を移動させたときの、表面と直径5 mmのステンレス剛球の間の動摩擦係数をいう。

【0264】

低屈折率層の硬度は、JIS K-5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。また低屈折率層の耐擦傷性は、JIS K-6902に従うテーパー試験での摩耗量は小さいほど好ましい。

【0265】

[反射防止膜の各層の形成]

反射防止膜の各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート、マイクログラビア法、エクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書）等の方法を用いて、塗布により形成することができる。ウェット塗布量の最小化により乾燥ムラを少なくできるという観点からマイクログラビア法およびグラビア法が好ましく、幅方向の膜厚均一性の観点で特にグラビア法が好ましい。塗布に際しては2層以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載の方法が挙げられる。

【0266】

[アンチグレア機能（防眩性）]

反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア

機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。反射防止膜がアンチグレア機能を有する場合、反射防止膜のヘイズは、3～50%であることが好ましく、5～40%であることがさらに好ましく、7～20%であることが最も好ましい。

【0267】

防眩性は表面の平均表面粗さ (R_a) と関連している。表面の凹凸は 100 cm^2 の面積の中からランダムに 1 mm^2 を取り出し、取り出した表面の 1 mm^2 の面積当たりに対し、平均表面粗さ (R_a) が $0.01\sim0.4\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.03\sim0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05\sim0.25\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.07\sim0.2\text{ }\mu\text{m}$ である。

平均表面粗さ (R_a) は、JIS B-0601-1994 に準拠して測定したものである。

【0268】

本発明に用いる反射防止膜の表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡 (AFM) により評価することができる。

【0269】

反射防止膜表面に凹凸を形成する方法は、これらの表面形状を十分に保持できる方法であればいずれの方法でも適用できる。例えば、低屈折率層中に微粒子を使用し、それにより膜表面に凹凸を形成する方法 (例えば、特開 2000-271878 号公報等)、低屈折率層の下層 (高屈折率層、中屈折率層またはハードコート層) に比較的大きな粒子 (粒径 $0.05\sim5\text{ }\mu\text{m}$) を少量 ($0.1\sim50$ 質量%) 添加して表面凹凸膜を形成し、その上にこれらの形状を維持して低屈折率層を設ける方法 (例えば、特開 2000-281410 号公報、同 2000-95893 号公報等)、低屈折率層を塗設後の表面に物理的に凹凸形状を転写する方法 [例えば、エンボス加工方法 (例えば、特開昭 63-278839 号公報、特開平 11-183710 号公報、特開 2000-275401 号公報等)、剥離紙転写方法 (例えば、特登 3332534 号公報等)、粒子スプレー転写方法 (例えば、特開平 6-87632 号公報等)] 等が挙げられる。

【0270】

反射防止膜のいずれかの層に粒子を含有させて防眩層を形成する場合、該防眩層に用いる防眩層用粒子としては、平均粒径が $0.2\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子が好ましい。ここでいう平均粒径は、二次粒子 (粒子が凝集していない場合は一次粒子) の質量平均径である。防眩層用粒子としては、無機微粒子と有機粒子が挙げられる。無機微粒子の具体例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウムなどの粒子が挙げられる。二酸化珪素、酸化アルミニウムが好ましい。

【0271】

有機粒子としては樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子の具体例としては、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂から作製される粒子などが挙げられる。好ましくは、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂から作製される粒子であり、特に好ましくはポリメチルメタクリレート樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリスチレン樹脂から作製される粒子である。

【0272】

凹凸を形成するために防眩層に用いる防眩層用粒子としては、樹脂粒子であるほうが好ましい。粒子の平均粒径は、好ましくは $0.5\sim7.0\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1.0\sim5.0\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1.5\sim4.0\text{ }\mu\text{m}$ である。粒子の屈折率は $1.35\sim1.80$ であることが好ましく、より好ましくは $1.40\sim1.75$ 、さらに好ましくは $1.45\sim1.75$ である。粒子の粒径分布は狭いほど好ましい。粒子の粒径分布を示す S 値は下記数式 (6) で表され、2 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 1.0 以下、特に好ましくは 0.7 以下である。

【0273】

数式 (6) : $S = (D_{0.9} - D_{0.1}) / D_{0.5}$

$D_{0.1}$: 体積換算粒径の積算値の 10% 相当粒径

$D_{0.5}$: 体積換算粒径の積算値の 50% 相当粒径

$D_{0.9}$: 体積換算粒径の積算値の 90% 相当粒径

【0274】

また防眩層用粒子としては、透光性粒子を用いることが好ましく、その屈折率は特に限定されるものではないが、防眩層の屈折率とほぼ同じである（屈折率差で 0.005 以内）か、0.02 以上異なっていることが好ましい。粒子の屈折率と、防眩層の屈折率をほぼ同じにすることで、反射防止膜を画像表示面に装着したときのコントラストが改良される。また粒子の屈折率と防眩層の屈折率の間に屈折率の差を付けることで、反射防止膜を液晶表示面に装着したときの視認性（ギラツキ故障、視野角特性など）が改良される。

【0275】

粒子の屈折率と防眩層の屈折率の間に屈折率の差を付ける場合、0.02～0.5 であることが好ましく、より好ましくは 0.03～0.4、特に好ましくは 0.05～0.3 である。

【0276】

透光性粒子としては、異なる 2 種以上の透光性粒子を併用して用いてもよい。2 種類以上の透光性粒子を用いる場合には、複数種類の粒子の混合による屈折率制御を効果的に發揮するために、最も屈折率の高い透光性粒子と最も屈折率の低い透光性粒子との間の屈折率の差が 0.02 以上、0.10 以下であることが好ましく、0.03 以上、0.07 以下であることが特に好ましい。またより大きな粒子径の透光性粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径の透光性粒子で別の光学特性を付与することが可能である。例えば、133ppi 以上の高精細ディスプレイに反射防止膜塗設透明保護フィルムを貼り付けた場合に、ギラツキと呼ばれる光学性能上の不具合のないことが要求される。ギラツキは、フィルム表面に存在する凹凸（防眩性に寄与）により、画素が拡大もしくは縮小され、輝度の均一性を失うことに由来するが、防眩性を付与する透光性粒子より小さな粒子径で、マトリックスバインダーである透光性樹脂の屈折率と異なる透光性粒子を併用することにより大きく改善することができる。

【0277】

防眩層用粒子の使用量は、防眩性を付与した層の固形分中 3～75 質量%となる量とするのが好ましい。

【0278】

防眩性を付与する粒子は、反射防止膜において構築されたいずれかの層に含有させることができ、好ましくはハードコート層、低屈折率層、高屈折率層であり、特に好ましくはハードコート層、高屈折率層である。複数の層に添加してもよい。

【0279】

〔光拡散層〕

本発明の反射防止膜は、前記透明保護フィルム上に、該透明保護フィルムより高屈折率であり、本発明における高屈折率層に該当する光拡散層および、該透明保護フィルムより低屈折率の低屈折率層を、少なくとも順次積層してなる反射防止層からなる態様であってもよい。

【0280】

前記光拡散層は、少なくとも 1 種の平均粒子径 0.5～5 μm の透光性粒子を透光性樹脂に分散してなるものであり、該透光性粒子と該透光性樹脂との屈折率の差が 0.02～0.2 で、該透光性粒子が光拡散層全固形分中に 3～30 質量%含有されてなる層からなる、表面凹凸が形成されていない高屈折率層である。即ち、高屈折率層内に分散される透光性粒子は、該高屈折率層の膜厚を超えた大きさとならないもので、該層内で内部散乱し低反射とするものである。

【0281】

光拡散層の厚さは、通常 0.5 μm ～50 μm 程度とし、好ましくは 1 μm ～20 μm

、さらに $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。透光性樹脂の屈折率は、好ましくは $1.51\sim 2.00$ であり、より好ましくは $1.51\sim 1.90$ であり、更に好ましくは $1.51\sim 1.85$ であり、特に好ましくは $1.51\sim 1.80$ である。なお、透光性樹脂の屈折率は、透光性粒子を含まずに測定した値である。

【0282】

透光性粒子と透光性樹脂との間の屈折率差は、通常 $0.02\sim 0.20$ 程度であり、 $0.04\sim 0.10$ であることが特に好ましい。その差が 0.20 以下であれば、フィルムが白濁するなどの不具合が生じることがなく、 0.02 以上であれば、優れた光拡散効果を発揮することができるので好ましい。透光性粒子の透光性樹脂に対する添加量も、屈折率同様重要であり、フィルムの透明性を維持し、優れた光拡散効果をえるためには、透光性粒子の含有量は、光拡散層全固形分中 $3\sim 30$ 質量%、さらには $5\sim 20$ 質量%であることが好ましい。

【0283】

上記のような透光性粒子を添加する場合には、透光性樹脂中で透光性粒子が沈降し易いので、沈降防止のためにシリカ等の無機フィラーを添加してもよい。なお、無機フィラーは添加量が増す程、透光性粒子の沈降防止に有効であるが、光拡散層の透明性に悪影響を与える。従って、好ましくは、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の無機フィラーを、透光性樹脂に対して光拡散層の透明性を損なわない程度に、 0.1 質量%未満程度含有させるとよい。

【0284】

更に本発明の光散乱層を有する反射防止膜は、波長 $380\text{nm}\sim 680\text{nm}$ における平均反射率が 2.5% 以下であり、ヘイズが $10\sim 40\%$ であることが好ましい。より好ましくは、平均反射率が 1.8% 以下、ヘイズが $10\sim 35\%$ である。

【0285】

反射防止フィルムの光学特性をこのような範囲に特定することで、画面が白っぽく見えたり、画像表示のボケを生じたりすることのない画像鮮明性と、視角変化によるコントラストの低下および色相変化等が十分に抑えられた、外光の写り込みや画面のギラツキの無い、反射防止性に優れた、画像表示品位が良好なものとすることができる。

【0286】

本発明の光散乱層に供される透光性粒子、マトリックス、他の添加剤等の具体的な内容は、上記の高屈折率層、および防眩層に記載のものと同様のものが挙げられる。

【0287】

[その他の層]

[透明帯電防止層]

本発明においては、前記透明保護フィルムと上記光拡散層との間に、導電性材料を含有する透明帯電防止層を設けることができる。このことにより反射防止膜表面での静電気防止効果を発揮させることができるので好ましい。なお、液晶モードがIPSモード、VAモードの表示装置に設ける視認側の偏光板の、外側表面エネルギーに対する保護には、透明帯電防止層として導電層を設けることが好ましい。

【0288】

透明帯電防止層を形成する方法は、例えば、導電性微粒子と反応性硬化樹脂を含む導電性の帯電防止層用塗布液を塗布する方法、導電性高分子の硬化膜を形成する方法、または透明膜を形成する金属や金属酸化物等を蒸着やスパッタリングにより導電性薄膜を形成する方法などの従来公知の方法を挙げることができる。透明帯電防止層は、透明保護フィルムに直接または、透明保護フィルムとの接着を強固にするプライマー層を介して形成することができる。

【0289】

また、透明帯電防止層を反射防止膜の一部として使用することもできる。この場合、最表層から近い層で使用する場合には、膜の厚さが薄くても十分に帯電防止性を得ることができる。塗工方法は、特に限定されず、帯電防止層用塗布液の特性や塗布量に応じて、例えば、ロールコート、グラビアコート、バーコート、押出しコート等の公知の方法より最

適な方法を選択して行えばよい。

【0290】

透明帯電防止層としては、従来公知の帯電防止層を適宜調整して用いることができる。透明帯電防止層としては、例えば、(株)東レリサーチセンター調査部門編集「透明導電膜の現状と展望」[(株)東レリサーチセンター、1997年刊行]、豊田 豊監修「透明導電膜の新展開」[(株)シーエムシー、1999年刊行]等に記載の内容が挙げられる。

【0291】

透明帯電防止層の厚さは、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0292】

また、透明帯電防止層の表面抵抗は、 $2 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以下であるのが好ましく、 $10^5 \sim 10^{12} \Omega/\square$ であることがより好ましく、さらに好ましくは $10^5 \sim 10^8 \Omega/\square$ である。透明帯電防止層の表面抵抗は、四探針法により測定することができる。

【0293】

透明帯電防止層は、実質的に透明であることが好ましい。具体的には、透明帯電防止層のヘイズが、10%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。波長550nmの光の透過率が、50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、65%以上であることがさらに好ましく、70%以上であることが最も好ましい。

【0294】

さらに透明帯電防止層は、表面強度が優れていることが好ましく、具体的な透明帯電防止層の表面強度は、1kg荷重の鉛筆硬度(JIS-K-5400の規定)で、2H以上であることが好ましく、3H以上であることがより好ましい。

【0295】

透明帯電防止層は、導電性無機微粒子を含有してなる硬化樹脂層であるのが好ましい。

【0296】

(透明帯電防止層の導電性無機微粒子)

上記導電性無機微粒子の比表面積は、 $10 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $30 \sim 150 \text{m}^2/\text{g}$ である。

【0297】

導電性無機微粒子としては、例えば、「透明導電膜の現状と展望」第3章～第4章、技術情報協会編集「導電性フィラーの開発と応用」(技術情報協会、1997年刊行)等に記載の無機化合物が挙げられる。具体的には、例えば、金属の酸化物または窒化物から形成することが好ましい。金属の酸化物または窒化物の例としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛および窒化チタンが挙げられる。酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。

【0298】

導電性無機微粒子は、これらの金属の酸化物または窒化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量(質量%)が多い成分を意味する。他の元素の例としては、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P、S、B、Nb、In、Vおよびハロゲン原子が挙げられる。酸化錫および酸化インジウムの導電性を高めるために、Sb、P、B、Nb、In、Vおよびハロゲン原子を添加することが好ましい。Sbを含有する酸化錫(ATO)およびSnを含有する酸化インジウム(ITO)が特に好ましい。ATO中のSbの割合は、3～20質量%であることが好ましい。ITO中のSnの割合は、5～20質量%であることが好ましい。

【0299】

透明帯電防止層に用いる導電性無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、 $1 \sim 150 \text{nm}$ であることが好ましく、 $3 \sim 100 \text{nm}$ であることがより好ましい。形成される透明帯電防

止層中の導電性無機微粒子の平均粒径は、1～200 nmであり、10～80 nmであることがさらに好ましい。導電性無機微粒子の平均粒径は、粒子の質量を重みとした平均径であり、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。

【0300】

導電性無機微粒子は表面処理が施されてもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いられる無機化合物の例としては、アルミナおよびシリカが挙げられる。シリカ処理が特に好ましい。表面処理に用いられる有機化合物の例としては、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤が最も好ましい。2種類以上の表面処理を組み合わせてもよい。

【0301】

導電性無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状または不定形状であることが好ましい。二種類以上の導電性無機微粒子を帯電防止層内で併用してもよい。

【0302】

透明帯電防止層中の導電性無機微粒子の割合は、20～90質量%であることが好ましく、25～85質量%であることが好ましく、30～80質量%であることがさらに好ましい。

【0303】

(透明帯電防止層のバインダー)

透明帯電防止層には、架橋ポリマー、すなわち硬化した樹脂をバインダーとして用いることができる。架橋しているポリマーはアニオン性基を有するのが好ましい。架橋したアニオン性基を有するポリマーは、アニオン性基を有するポリマーの主鎖が架橋構造を有することが好ましい。アニオン性基は、導電性無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。架橋構造は、ポリマーに皮膜形成能を付与して、透明帯電防止層を強化する機能を有する。

【0304】

ポリマーの主鎖の例としては、ポリオレフィン（飽和炭化水素）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が挙げられる。ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖およびポリウレア主鎖が好ましく、ポリオレフィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。

【0305】

ポリオレフィン主鎖は、飽和炭化水素からなり、例えば、不飽和重合性基の付加重合反応により得られる。ポリエーテル主鎖は、エーテル結合（ $-O-$ ）によって繰り返し単位が結合しており、例えば、エポキシ基の開環重合反応により得られる。ポリウレア主鎖は、ウレア結合（ $-NH-CO-NH-$ ）によって、繰り返し単位が結合しており、例えば、イソシアネート基とアミノ基との縮重合反応により得られる。ポリウレタン主鎖は、ウレタン結合（ $-NH-CO-O-$ ）によって、繰り返し単位が結合しており、例えば、イソシアネート基と、水酸基（ N -メチロール基を含む）との縮重合反応により得られる。ポリエステル主鎖は、エステル結合（ $-CO-O-$ ）によって、繰り返し単位が結合しており、例えば、カルボキシル基（酸ハライド基を含む）と水酸基（ N -メチロール基を含む）との縮重合反応により得られる。ポリアミン主鎖は、イミノ結合（ $-NH-$ ）によって、繰り返し単位が結合しており、例えば、エチレンイミン基の開環重合反応により得られる。ポリアミド主鎖は、アミド結合（ $-NH-CO-$ ）によって、繰り返し単位が結合しており、例えば、イソシアネート基とカルボキシル基（酸ハライド基を含む）との反応により得られる。メラミン樹脂は、主鎖そのものが架橋構造を有し、例えば、トリアジン基（例、メラミン）とアルデヒド（例、ホルムアルデヒド）との縮重合反応により得られる。

【0306】

アニオン性基は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、または連結基を介して主鎖に結

合させてもよい。アニオン性基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。

【0307】

アニオン性基の例としては、カルボン酸基（カルボキシル基）、スルホン酸基（スルホ基）およびリン酸基（ホスホノ基）などが挙げられ、スルホン酸基およびリン酸基が好ましい。

【0308】

アニオン性基は塩の状態であってもよい。アニオン性基と塩を形成するカチオンは、アルカリ金属イオンであることが好ましい。また、アニオン性基のプロトンは、解離していてもよい。

【0309】

アニオン性基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。

【0310】

架橋構造は、2つ以上の主鎖を化学的に結合（好ましくは共有結合）するものであり、中でも3つ以上の主鎖を共有結合することが好ましい。架橋構造は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、窒素原子、リン原子、脂肪族残基、芳香族残基およびこれらの組み合わせから選ばれる2価以上の基からなることが好ましい。

【0311】

アニオン性基を有する架橋ポリマーは、アニオン性基を有する繰り返し単位と、架橋構造を有する繰り返し単位とを有するコポリマーであることが好ましい。コポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、2～96質量%であることが好ましく、4～94質量%であることがさらに好ましく、6～92質量%であることが最も好ましい。繰り返し単位は、2種以上のアニオン性基を有していてもよい。コポリマー中の架橋構造を有する繰り返し単位の割合は、4～98質量%であることが好ましく、6～96質量%であることがさらに好ましく、8～94質量%であることが最も好ましい。

【0312】

アニオン性基を有する架橋ポリマーの繰り返し単位は、アニオン性基と架橋構造の双方を有していてもよい。また、その他の繰り返し単位（アニオン性基も架橋構造もない繰り返し単位）が含まれていてもよい。

【0313】

その他の繰り返し単位としては、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位およびベンゼン環を有する繰り返し単位が好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、アニオン性基と同様に、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有するので好ましい。なお、アミノ基、四級アンモニウム基およびベンゼン環は、アニオン性基を有する繰り返し単位または架橋構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。

【0314】

アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位は、アミノ基または四級アンモニウム基を、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、または連結基を介して主鎖に結合させて得ることができる。アミノ基または四級アンモニウム基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることが好ましく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、アルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1～12のアルキル基であることが好ましい。四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオンであることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。アニオン性

基を有する架橋ポリマーが、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、0.06～32質量%であることが好ましく、0.08～30質量%であることがさらに好ましく、0.1～28質量%であることが最も好ましい。

【0315】

これらのバインダーに対しては、例えば特開2003-39586号公報に記載の反応性有機珪素化合物(1)～(3)を併用することもできる。反応性有機珪素化合物は、バインダーと反応性有機珪素化合物の合計量全体中に10～100質量%の範囲で使用される。

【0316】

積層型反射防止膜には、さらに、防湿層、帯電防止層(導電性層)、プライマー層、下塗層や保護層、シールド層、滑り層を設けてもよい。シールド層は、電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

【0317】

<透明保護フィルム>

前記のように本発明の偏光板における透明保護フィルムには、反射防止膜が塗設される。透明保護フィルムの材料の例には、セルロースエステル(例えばトリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース)、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル(例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート)、ポリスチレン(例えばシンジオタクチックポリスチレン)、ポリオレフィン(例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリシクロアルカン)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトン等が含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましい。

【0318】

透明保護フィルムの光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明保護フィルムのヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明保護フィルムの屈折率は、1.4～1.7であることが好ましい。

【0319】

本発明の反射防止膜付きの偏光板は、上記の透明保護フィルム上に、以上述べた反射防止膜を塗設し、その透明保護フィルムの反対側の面に後述する偏光膜を、接着剤を用いて貼り合わせる態様が好ましい。これにより偏光板全体の膜厚を薄くすることができ、該偏光板を付設した画像表示装置の軽量化が可能となる。

【0320】

このような偏光板に用いるのに好ましい透明保護フィルムとして、フィルムの疎水性/親水性のバランス、偏光膜のビニルアルコール系膜との貼合性やフィルム面内全体の光学特性の均一性が重要であり、特にセルロースアシレートフィルムが好ましく挙げられる。特に、セルロースの脂肪酸エステル(セルロースアシレート)フィルムが好ましく、さらにはセルロースアシレート、可塑剤および微粒子を含有するフィルムであるのが好ましい。

【0321】

[セルロースアシレートフィルム]

透明保護フィルムとして用いられるセルロースアシレートフィルムの原料のセルロースとしては、綿花リンター、ケナフ、木材パルプ(広葉樹パルプ、針葉樹パルプ)等があり、何れの原料セルロースから得られるセルロースエステルでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。

【0322】

本発明においては、セルロースからエステル化してセルロースアシレートを作製するが、特に好ましい前述のセルロースがそのまま利用できる訳ではなく、リントー、ケナフ、パルプを精製して用いられる。

【0323】

本発明においてセルロースアシレートとは、セルロースの総炭素数2～22のカルボン酸エステルのことである。

【0324】

本発明に用いられるセルロースアシレートの炭素数2～22のアシル基としては、脂肪族アシル基でも芳香族アシル基でもよく、特に限定されない。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステル、シクロアルキルカルボニルエステル、または芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましいアシル基としては、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ヘプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、シクロヘキサニルカルボニル、アダマンタンカルボニル、フェニルアセチル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げることができる。これらの中でも、より好ましいアシル基は、プロピオニル、ブタノイル、ペンタノイル、ヘキサノイル、シクロヘキサニルカルボニル、フェニルアセチル、ベンゾイル、ナフチルカルボニルなどである。

【0325】

セルロースアシレートの合成方法は、発明協会公開技報公技番号2001-1745号(2001年3月15日発行 発明協会)9頁に詳細に記載されている。

【0326】

本発明に好適に用いられるセルロースアシレートとしては、セルロースの水酸基への置換度が下記数式(7)および(8)を満足するものが好ましい。

$$\text{数式(7)}: 2.3 \leq SA' + SB' \leq 3.0$$

$$\text{数式(8)}: 0 \leq SA' \leq 3.0$$

【0327】

ここで、 SA' はセルロースの水酸基の水素原子を置換しているアセチル基の置換度、また SB' はセルロースの水酸基の水素原子を置換している炭素原子数3～22のアシル基の置換度を表す。なお、 SA はセルロースの水酸基の水素原子を置換しているアセチル基を表し、 SB はセルロースの水酸基の水素原子を置換している炭素原子数3～22のアシル基を表す。

【0328】

セルロースを構成する β -1, 4 結合しているグルコース単位は、2位、3位および6位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸基の一部または全部をアシル基によりエステル化した重合体(ポリマー)である。アシル置換度は、2位、3位および6位のそれぞれについて、セルロースがエステル化している割合(各位それぞれ100%のエステル化は置換度1)を意味する。本発明では、 SA と SB の置換度の総和($SA' + SB'$)は、より好ましくは2.6～3.0であり、特に好ましくは2.80～3.00である。また、 SA の置換度(SA')はより好ましくは1.4～3.0であり、特に2.3～2.9である。

【0329】

更に、下記数式(9)を同時に満足することが好ましい。

$$\text{数式(9)}: 0 \leq SB'' \leq 1.2$$

ここで、 SB'' はセルロースの水酸基の水素原子を置換している炭素原子数3または4のアシル基を表す。

【0330】

さらに SB'' はその28%以上が6位水酸基の置換基であるのが好ましく、より好ましくは30%以上が6位水酸基の置換基であり、31%以上がさらに好ましく、特に32%以上が6位水酸基の置換基であることも好ましい。また更に、セルロースアシレートの

6位のSA'とSB"の置換度の総和が0.8以上であり、さらには0.85以上であり、特に0.90以上であるセルロースアシレートフィルムも好ましいものとして挙げることができる。これらのセルロースアシレートフィルムにより溶解性の好ましい溶液が作製でき、特に非塩素系有機溶媒において、良好な溶液の作製が可能となる。

【0331】

尚、置換度はセルロース中の水酸基に結合した脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定方法としては、ASTM-D817-91、ASTM-D817-96に準拠して測定することができる。また、水酸基へのアシル基の置換の状態は、 ^{13}C NMR法によって測定される。

【0332】

上記セルロースアシレートフィルムは、フィルムを構成するポリマー成分が実質的に前記の数式(7)および(8)を満足するセルロースアシレートからなることが好ましい。

「実質的に」とは、全ポリマー成分の55質量%以上(好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上)を意味する。セルロースアシレートは単独若しくは2種類以上の併用であってもよい。

【0333】

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度200~700、好ましくは230~550、更に好ましくは230~350であり、特に好ましくは粘度平均重合度240~320である。平均重合度は、宇田らの極限粘度法(宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105~120頁、1962年)により測定できる。更に特開平9-95538号公報に詳細に記載されている。

【0334】

またセルロースアシレートの数平均分子量Mnは、好ましくは $7 \sim 25 \times 10^4$ の範囲、より好ましくは、 $8 \sim 15 \times 10^4$ の範囲にあることが望ましい。また、該セルロースアシレートの質量平均分子量Mwとの比、 Mw/Mn は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~3.0である。なお、セルロースエステルの平均分子量および分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用いて測定でき、これを用いて上記MnおよびMwを算出し、 Mw/Mn を計算することができる。

【0335】

本発明において用いられる上記セルロースアシレートフィルムは、上述の数式(7)および(8)を満足する範囲にあるセルロースアシレート、可塑剤[特に好ましくは後述するオクタノール/水分配係数(log P値)が0ないし10である可塑剤]、および微粒子(特に好ましくは、後述する平均1次粒径3~100nmの微粒子)を各々少なくとも1種含有してなるフィルムが好ましく用いられる。

次に、可塑剤および微粒子について説明する。

【0336】

[可塑剤]

本発明で好適に用いることのできる可塑剤は、セルロースアシレートフィルムに柔軟性を与え、寸法安定性を向上させ、耐湿性を向上させるために添加される成分である。好ましい可塑剤は、沸点が200℃以上で、25℃で液体であるか、または融点が25~250℃である固体であることが好ましい。更に好ましくは沸点が250℃以上で、25℃で液体であるか、融点が25~200℃の固体である可塑剤が挙げられる。可塑剤が液体の場合は、その精製は通常減圧蒸留によって実施され、高真空ほど好ましく、本発明では、特に、200℃における蒸気圧が1333Pa以下の可塑剤を用いることが好ましく、より好ましくは蒸気圧667Pa以下、更に好ましくは133~1Paの化合物が好ましい。

【0337】

これらの好ましく添加される可塑剤としては、上記の物性の範囲内にあるリン酸エステル、カルボン酸エステル、ポリオールエステル等が用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)、

クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が含まれる。

【0338】

カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジフェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシルフタレート (DEHP) 等が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB)、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル等が含まれる。これらの好ましい可塑剤は、25℃においてTPP (融点約50℃) 以外は液体であり、沸点も250℃以上である。

【0339】

その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。グリコール酸エステルの例としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、メチルフタリルメチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレートなどがある。

【0340】

また、特開平5-194788号、特開昭60-250053号、特開平4-227941号、特開平6-16869号、特開平5-271471号、特開平7-286068号、特開平5-5047号、特開平11-80381号、特開平7-20317号、特開平8-57879号、特開平10-152568号、特開平10-120824号の各公報などに記載されている可塑剤も好ましく用いられる。これらの公報によると可塑剤の例示だけでなく、その利用方法またはその特性についての好ましい記載が多数あり、本発明においても好ましく用いられるものである。

【0341】

その他の可塑剤としては、特開平11-124445号記載の(ジ)ペンタエリスリトールエステル類、特開平11-246704号記載のグリセロールエステル類、特開2000-63560号記載のジグリセロールエステル類、特開平11-92574号記載のクエン酸エステル類、特開平11-90946号記載の置換フェニルリン酸エステル類、特開2003-165868号等記載の芳香環とシクロヘキサン環を含有するエステル化合物などが好ましく用いられる。

【0342】

更には本発明では、オクタノール/水分配係数(log P値)が0ないし10である可塑剤が特に好ましく用いられる。化合物のlog P値が10以下であれば、セルロースアシレートとの相溶性が良好で、フィルムの白濁や粉吹きなどの不具合を生じることがなく、またlog P値が0よりも大きければ、親水性が高くなりすぎることがないのでセルロースアシレートフィルムの耐水性を悪化させるなどの弊害が生じにくいので、上記範囲内のものを用いることが好ましい。log P値として、さらに好ましい範囲は1ないし8であり、特に好ましい範囲は2ないし7である。

【0343】

オクタノール/水分配係数(log P値)の測定は、JIS日本工業規格Z7260-107(2000)に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、オクタノール/水分配係数(log P値)は実測に代わって、計算化学的手法または経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen's fragmentation法[J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27巻21頁(1987)]、Viswanadhan's fragmentation法[J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29巻163頁(1

989)]、Broto's fragmentation法 [Eur. J. Med. Chem. - Chim. Theor., 19巻71頁 (1984)] などが好ましく用いられるが、中でもCrippen's fragmentation法がより好ましい。ある化合物のlog Pの値が、測定方法または計算方法により異なる場合に、該化合物が本発明の範囲内であるかどうかは、Crippen's fragmentation法により判断することが好ましい。

【0344】

また、分子量1000～10万の樹脂成分を有する高分子可塑剤も好ましく用いられる。例えば、特開2002-22956号公報に記載のポリエステルおよびまたはポリエーテル、特開平5-197073号公報に記載のポリエステルエーテル、ポリエステルウレタンまたはポリエステル、特開平2-292342号公報に記載のコポリエステルエーテル、特開2002-146044号公報等記載のエポキシ樹脂またはノボラック樹脂等が挙げられる。

【0345】

これらの可塑剤は単独もしくは2種類以上を混合して用いてもよい。可塑剤の添加量はセルロースアシレート100質量部に対して2～30質量部、特に5～20質量部が好ましい。

【0346】

[微粒子]

透明保護フィルム形成用の、セルロースアシレートフィルムに好ましく用いられる微粒子は、フィルムの機械的強度と寸法安定性の向上、および耐湿性を向上させるために添加されるもので、疎水性であるのが好ましい。

【0347】

微粒子の1次平均粒子径としては、ヘイズを低く抑えるという観点から、好ましくは、1～100nmであり、より好ましくは3～100nmであり、更に好ましくは3～80nmであり、特に好ましくは5～60nmであり、最も好ましくは、5～50nmである。微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡で粒子を測定し、平均粒径を求めることができる。

【0348】

微粒子の見掛け比重としては、70g/リットル以上が好ましく、更に好ましくは、90～200g/リットルであり、特に好ましくは、100～200g/リットルである。

【0349】

微粒子の添加量はセルロースアシレート100質量部に対して0.005～2質量部、特に0.01～1.0質量部とするのが好ましい。

【0350】

微粒子の好ましい具体例は、無機化合物としては、ケイ素を含む化合物、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ストロンチウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化スズ・アンチモン、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムおよびリン酸カルシウム等が好ましく、更に好ましくはケイ素を含む無機化合物や酸化ジルコニウムであり、セルロースアシレートフィルムのヘイズ上昇を抑制できるので、二酸化ケイ素が特に好ましく用いられる。

【0351】

本発明においてセルロースアシレートフィルムに好適に用いられる微粒子としては、ドープ中および製膜後のフィルム中での凝集が抑制されて微粒子として安定に分散されるなどの理由から、表面処理されていることが好ましい。表面処理は、微粒子の表面を有機化合物で処理するなどして行われ、その際用いることができる有機化合物の例には、従来公知の金属酸化物や無機顔料等の無機フィラー類の表面改質剤などを挙げることができ、例えば「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」第一章(技術情報協会、2001年刊行)等に記載されている。具体的には、該微粒子表面と親和性を有する極性基を有する有機化

合物、カップリング化合物があげられる。

【0352】

微粒子表面と親和性を有する極性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、環状酸無水物基、アミノ基等があげられ、分子中に少なくとも1種を含有する化合物が好ましい。例えば、長鎖脂肪族カルボン酸（例えばステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等）、ポリオール化合物（例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ECH変性グリセロール等）、ホスホノ基含有化合物〔例えばEO（エチレンオキシド）変性リン酸等〕、アルカノールアミン〔エチレンジアミンEO付加体（5モル）等〕が挙げられる。

【0353】

カップリング化合物としては、従来公知の有機金属化合物が挙げられ、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。具体的には、例えば山下普三、金子東助「架橋剤ハンドブック」（大成社、1981年刊）記載のカップリング化合物が挙げられる。

表面処理に際しては、上述した化合物を2種類以上併用することもできる。

【0354】

有機化合物としては、例えば、シリコーン樹脂、弗素樹脂およびアクリル樹脂等のポリマーが好ましく、中でも、シリコーン樹脂が好ましく用いられる。シリコーン樹脂の中でも、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、トスパール105、トスパール108、トスパール120、トスパール145、トスパール3120およびトスパール240（以上東芝シリコーン（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。

【0355】

本発明で使用される微粒子の形状は、特に限定されないが米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、不定形状が好ましい。微粒子は単独で用いてもよいが、2種類以上を併用して用いることもできる。

【0356】

本発明に好ましく供される微粒子は、製膜後のフィルム中に均一に分散されることが好ましい。そこで微粒子は、以下のような態様等で微粒子分散物を調製した後にドープ液に導入されることが好ましい。

【0357】

(1) 溶媒と微粒子を攪拌混合した後、分散機で微粒子分散液とし、ドープ液に加えて攪拌する。

(2) 溶媒と微粒子を攪拌混合した後、分散機で微粒子分散液とし、別に溶媒に少量のセルロースアシレートを加え、攪拌溶解する。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌して得られる微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

(3) 溶媒に少量のセルロースアシレートを加えて攪拌溶解し、これに微粒子を加えて分散機で分散して微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

【0358】

分散物中の微粒子の一次粒子の質量平均径は3～200nmであることが好ましく、より好ましくは3～150nm、さらに好ましくは3～100nm、特に好ましくは5～80nmである。特に、本発明における湿式分散物中の分散微粒子は、分散時において微粒子の比表面積を過度に大きくしないために、微粒子を一次粒径以上に実質的に維持することが好ましい。更には、湿式分散物中の分散微粒子中には、500nm以上の平均粒子径の大粒子が含まれないことが好ましく、300nm以上の平均粒子径の大粒子が含まれないことが特に好ましい。更には、500nm以上の平均粒子径の大粒子が含まれないことが好ましく、300nm以上の平均粒子径の大粒子が含まれないことが特に好ましい。このことにより、光学的欠陥のない、ヘイズ値の小さい透明性良好なフィルムであり、表面

が後記する特定の凹凸形状を形成することができる。

【0359】

[紫外線防止剤]

上記セルロースアシレートフィルムには、フィルム自身の耐光性向上、あるいは偏光板、液晶表示装置の液晶化合物等の画像表示部材の劣化防止のために、更に紫外線防止剤を添加することが好ましい。

【0360】

紫外線吸収剤としては、液晶の劣化防止の点より波長 370 nm 以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な画像表示性の点より波長 400 nm 以上の可視光の吸収が可及的に少ないものを用いることが好ましい。特に、波長 370 nm での透過率が、20% 以下であることが望ましく、好ましくは 10% 以下、より好ましくは 5% 以下である。このような紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物、前記のような紫外線吸収性基を含有する高分子紫外線吸収化合物等があげられるが、これらに限定されない。紫外線吸収剤は 2 種以上用いてもよい。

【0361】

紫外線吸収剤のドープへの添加方法は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソランなどの有機溶媒に溶解してから添加してもよいし、また直接ドープ組成中に添加してもよい。無機粉体のように有機溶媒に溶解しないものは、有機溶媒とセルロースエステル中にデゾルバやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

【0362】

本発明において紫外線吸収剤の使用量は、セルロースアシレート 100 質量部に対し 0.1~5.0 質量部、好ましくは 0.5~2.0 質量部、より好ましくは 0.8~2.0 質量部である。

【0363】

[他の添加剤]

更に、本発明のセルロースアシレート組成物には、各調製工程において用途に応じた他の種々の添加剤（例えば、劣化防止剤（例えば、酸化防止剤、過氧化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン等）、光学異方性コントロール剤、剥離剤、帯電防止剤、赤外吸収剤等）を加えることができ、それらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。さらにまた、赤外吸収剤としては例えば特開平 2001-194522 号公報に記載のものが使用できる。

【0364】

これらの添加剤の添加する時期は、ドープ作製工程において何れで添加してもよいが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。更にまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。また、セルロースアシレートフィルムが多層から形成される場合、各層の添加物の種類や添加量が異なってもよい。例えば特開平 2001-151902 号公報などに記載されているが、これらは従来から知られている技術である。上記の紫外線吸収剤を含めてこれらの詳細は、発明協会公開技報公技番号 2001-1745 号（2001 年 3 月 15 日発行、発明協会）p. 16-22 に詳細に記載されている素材が好ましく用いられる。

【0365】

これらの添加剤の使用量は、セルロースアシレート全組成物中、0.001~20 質量% の範囲で適宜用いられることが好ましい。

【0366】

(溶媒)

次に、本発明のセルロースアシレートを溶解する有機溶媒について記述する。用いる有機溶媒としては、従来公知の有機溶媒が挙げられ、例えば溶解度パラメーターで 17~22 の範囲ものが好ましい。低級脂肪族炭化水素の塩化物、低級脂肪族アルコール、炭素原

子数 3 から 12 までのケトン、炭素原子数 3 ~ 12 のエステル、炭素原子数 3 ~ 12 のエーテル、炭素原子数 5 ~ 8 の脂肪族炭化水素類、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素類、フルオロアルコール類（例えば、特開平 8-143709 号公報 段落番号 [0020]、同 11-60807 号公報 段落番号 [0037] 等に記載の化合物）等が挙げられる。

【0367】

本発明のセルロースアシレートは、有機溶媒に 10 ~ 30 質量% 溶解している溶液であることが好ましいが、より好ましくは 13 ~ 27 質量% であり、特に 15 ~ 25 質量% 溶解しているセルロースアシレート溶液であることが好ましい。これらの濃度にセルロースアシレートを調製する方法は、溶解する段階で所定の濃度になるように調製してもよく、また予め低濃度溶液（例えば 9 ~ 14 質量%）として作製した後に後述する濃縮工程で所定の高濃度溶液に調整してもよい。さらに、予め高濃度のセルロースアシレート溶液として後に、種々の添加物を添加することで所定の低濃度のセルロースアシレート溶液としてもよく、いずれかの方法で本発明のセルロースアシレート溶液濃度になるように実施されれば特に問題ない。

【0368】

[ドープの調製]

本発明のセルロースアシレート溶液（ドープ）の調製について、その溶解方法は、上記のように特に限定されるものではなく、室温溶解法、冷却溶解法または高温溶解方法により実施され、さらにはこれらの組み合わせで実施される。これらに関しては、例えば特開平 5-163301 号、特開昭 61-106628 号、特開昭 58-127737 号、特開平 9-95544 号、特開平 10-95854 号、特開平 10-45950 号、特開 2000-53784 号、特開平 11-322946 号、特開平 11-322947 号、特開平 2-276830 号、特開 2000-273239 号、特開平 11-71463 号、特開平 04-259511 号、特開 2000-273184 号、特開平 11-323017 号、特開平 11-302388 号などの各公報にセルロースアシレート溶液の調製法が記載されている。これらのセルロースアシレートの有機溶媒への溶解方法は、本発明においても、その範囲内であればこれらの技術を適宜適用できるものである。これらの詳細、特に非塩素系溶媒系については、前記の公技番号 2001-1745 号の 22 ~ 25 頁に詳細に記載されている方法で実施される。さらに本発明のセルロースアシレートのドープ溶液は、溶液濃縮、ろ過が通常実施され、同様に前記の公技番号 2001-1745 号の 25 頁に詳細に記載されている。なお、高温で溶解する場合は、使用する有機溶媒の沸点以上の場合がほとんどであり、その場合は加圧状態で用いられる。

【0369】

本発明のセルロースアシレート溶液は、その溶液の粘度と動的貯蔵弾性率が特定の範囲であることが好ましい。試料溶液 1 mL をレオメーター（CLS 500）に直径 4 cm / 2° の Steel Cone（共に TA Instruments 社製）を用い、測定条件は Oscillation Step / Temperature Ramp で 40 °C ~ -10 °C の範囲を 2 °C / 分で可変して測定し、40 °C の静的非ニュートン粘度 n^* (Pa · sec) および 5 °C の貯蔵弾性率 G' (Pa) を求める。試料溶液は、予め測定開始温度にて液温一定となるまで保温した後に測定を開始する。本発明では、40 °C での粘度が 1 ~ 300 Pa · sec であり、かつ -5 °C での動的貯蔵弾性率が 1 万 ~ 100 万 Pa であることが好ましい。より好ましくは、40 °C での粘度が 1 ~ 200 Pa · sec であり、かつ -5 °C での動的貯蔵弾性率が 3 万 ~ 50 万 Pa である。

【0370】

[セルロースアシレートフィルムの製造方法]

次に、上記セルロースアシレート溶液を用いた透明保護フィルムとしてのセルロースアシレートフィルムの製造方法について述べる。上記セルロースアシレートフィルムを製造する方法および設備は、セルローストリアセレートフィルム製造に供するドラム方法若しくはバンド方法と称される、従来公知の溶液流延製膜方法および溶液流延製膜装置が用いられる。

【0371】

流延工程でもちいる金属支持体は、その表面が算術平均粗さ (R_a) が $0.015\mu m$ 以下で、十点平均粗さ (R_z) が $0.05\mu m$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、算術平均粗さ (R_a) が $0.001\sim 0.01\mu m$ で、十点平均粗さ (R_z) が $0.001\sim 0.02\mu m$ である。更に好ましくは、(R_a) / (R_z) 比が 0.15 以上である。このように、金属支持体の表面粗さを所定の範囲とすることで、製膜後のフィルムの表面形状を後述する好ましい範囲内に制御できる。

【0372】

以下、バンド法を例として製膜の工程を説明する。

溶解機 (釜) から調製されたドープ (セルロースアシレート溶液) を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金 (スリット) からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜 (ウェブとも呼ぶ) を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。これらの各製造工程については、前記の公技番号 2001-1745 号 25~30 頁に詳細に記載され、流延 (共流延を含む)、金属支持体、乾燥、剥離、延伸などに分類される。

【0373】

流延工程では 1 種類のセルロースアシレート溶液を単層流延してもよいし、2 種類以上のセルロースアシレート溶液を同時およびまたは逐次共流延してもよい。

【0374】

[セルロースアシレートフィルムの特性]

本発明に供される偏光膜の透明保護フィルムであり、反射防止膜の支持体となる透明保護フィルムとして好適に使用されるセルロースアシレートフィルムは、以下のような特性を有する。

【0375】

(フィルム表面の性状)

透明保護フィルムとして用いるセルロースアシレートフィルムは、特定の表面形状を有するのが好ましい。以下、セルロースアシレートフィルムの表面形状について説明する。

【0376】

前記セルロースアシレートフィルムの反射防止膜を設ける側の表面は、JIS B-0601-1994 に基づくフィルムの表面凹凸の算術平均粗さ (R_a) が $0.0001\sim 0.1\mu m$ 、十点平均粗さ (R_z) が $0.0001\sim 0.3\mu m$ 、および最大高さ (R_y) が $0.5\mu m$ 以下であることが好ましく、算術平均粗さ (R_a) が $0.0001\sim 0.08\mu m$ 、十点平均粗さ (R_z) が $0.0001\sim 0.1\mu m$ 、および最大高さ (R_y) が $0.5\mu m$ 以下であることがより好ましく、算術平均粗さ (R_a) が $0.0002\sim 0.015\mu m$ 、十点平均粗さ (R_z) が $0.002\sim 0.05\mu m$ 、かつ最大高さ (R_y) が $0.05\mu m$ 以下であることがさらに好ましく、算術平均粗さ (R_a) が $0.001\sim 0.010\mu m$ 、十点平均粗さ (R_z) が $0.002\sim 0.025\mu m$ 、かつ最大高さ (R_y) が $0.04\mu m$ 以下であることが特に好ましい。これらの範囲内において、塗布ムラの無い均一な塗布面状で、かつ透明保護フィルムと塗布膜の密着性が良好な反射防止膜が設けられ、かつ偏光膜の透明保護フィルムとして偏光膜と貼り合せた場合に密着性が良好となる。

【0377】

表面の凹と凸の形状は、透過型電子顕微鏡 (TEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) 等により評価することができる。

【0378】

また、上記セルロースアシレートフィルムにおける視覚的な大きさ $100\mu\text{m}$ 以上の光学的欠陥の数は、 1m^2 当たり 1 個以下であるのが、均一で鮮明なフィルムを得率よく生産できる等の点から好ましい。この光学的な欠陥は、偏光顕微鏡を用い、クロスニコル下でフィルムの遅相軸を偏光膜の吸収軸と平行にして観察することができる。輝点として見える欠点を円形に面積近似し、その直径が $100\mu\text{m}$ 以上のものを数える。 $100\mu\text{m}$ 以上の輝点は、肉眼で容易に観測できる。

【0379】

即ち、上記セルロースアシレートフィルムは、その表面が、JIS B-0601-1994 に基づく表面凹凸の算術平均粗さ (Ra) が $0.0001\sim 0.1\mu\text{m}$ 、十点平均粗さ (Rz) が $0.0001\sim 0.3\mu\text{m}$ 、かつ視覚的な大きさが $100\mu\text{m}$ 以上である光学的欠陥の数が 1m^2 当たり 1 個以下であるのが好ましい。以上のような表面形状としたフィルムとすることで、光学的な欠陥や輝度向上のムラ等の表示画像の不均一さが著しく軽減される。

【0380】

(フィルムの力学特性)

(フィルムの機械的特性)

本発明に用いる透明保護フィルムの幅方向のカール値は $-7/\text{m}\sim +7/\text{m}$ であることが好ましい。長尺で広幅の透明保護フィルム (具体的には、長さ $100\sim 5000\text{m}$ および幅 $0.7\sim 150\text{m}$ の長尺品) に対し行う際に、透明保護フィルムの幅方向のカール値が前述の範囲内にあると、フィルムのハンドリングの支障や、フィルムの切断が起きることが無く、また、フィルムのエッジや中央部などで、フィルムが搬送ロールと強く接触することからくる発塵や、フィルム上への異物付着が少なくなり、本発明の偏光板の点欠陥や塗布スジの頻度が許容値を超えることがなく、好ましい。また、偏光膜貼り合せ時に気泡が入ることを防ぐことができて好ましい。

【0381】

カール値は、アメリカ国家規格協会の規定する測定方法 (ANSI/ASCPH1.29-1985) に従い測定することができる。

【0382】

本発明に用いる透明保護フィルムの残留溶媒量は、 1.5 質量% 以下とすることでカールを抑制できるので好ましい。さらに $0.01\sim 1.0$ 質量% 以下であることがより好ましい。これは、前述の溶液流延製膜方法による成膜時の残留溶媒量を少なくすることで自由堆積が小さくなるのが主要な効果要因になるためと思われる。

【0383】

セルロースアシレートフィルムの引き裂き強度は、その JIS K-7128-2:1998 の引裂き試験方法 (エルメンドルフ引裂き法) に基づく引裂き強度が、 2g 以上であるのが、前記の膜厚においても膜の強度が十分に保持できる点で好ましい。より好ましくは、 $5\sim 25\text{g}$ であり、更に好ましくは $6\sim 25\text{g}$ である。また $60\mu\text{m}$ 換算では、 8g 以上が好ましく、より好ましくは $8\sim 15\text{g}$ である。具体的には、試料片 $50\text{mm}\times 64\text{mm}$ を、 25°C 、 $65\%\text{RH}$ の条件下に 2 時間調湿した後に軽荷重引裂き強度試験機を用いて測定できる。

【0384】

また、引掻き強度は 2g 以上であることが好ましく、 5g 以上であることがより好ましく、 10g 以上であることが特に好ましい。この範囲とすることにより、フィルム表面の耐傷性、ハンドリング性が問題なく保持される。引掻き強度は、円錐頂角が 90° で先端の半径が 0.25m のサファイヤ針を用いて透明保護フィルム表面を引掻き、引掻き跡が目視にて確認できる荷重 (g) をもって評価することができる。

【0385】

(フィルムの吸湿膨張係数)

上記セルロースアシレートフィルムの吸湿膨張係数を $30\times 10^{-5}/\%\text{RH}$ 以下とすることが好ましい。吸湿膨張係数は、 $15\times 10^{-5}/\%\text{RH}$ 以下とすることがより好ましく

、 $10 \times 10^{-5} / \% RH$ 以下であることがさらに好ましい。また、吸湿膨張係数は小さい方が好ましいが、通常は、 $1.0 \times 10^{-5} / \% RH$ 以上の値である。吸湿膨張係数は、一定温度下において相対湿度を変化させた時の試料の長さの変化量を示す。この吸湿膨張係数を調節することで、偏光板透明保護フィルムの耐久性が良好となり、あるいは光学補償フィルムを積層した偏光板の場合には光学補償機能を維持したまま、額縁状の透過率上昇すなわち歪みによる光漏れを防止することができる。

【0386】

吸湿膨張係数の測定方法について以下に示す。作製したセルロースアシレートフィルムから幅 5 mm、長さ 20 mm の試料を切り出し、片方の端を固定して 25℃、20% RH (R0) の雰囲気下におろ下げる。他方の端に 0.5 g の重りをぶら下げて、10 分間放置し長さ (H0) を測定した。次に、温度は 25℃ のまま、湿度を 80% RH (R1) にして、24 時間放置し、長さ (H1) を測定する。吸湿膨張係数は下記数式 (10) により算出する。測定は同一試料につき 10 サンプル行い、平均値を採用する。

数式 (10) : 吸湿膨張係数 ($/ \% RH$) = $\{ (H1 - H0) / H0 \} / (R1 - R0)$

【0387】

作製したセルロースアシレートフィルムの吸湿による寸度変化を小さくするには、本発明で用いられる前記の可塑剤または微粒子等を添加することにより可能となる。分子中にバルキーで疎水性を有する多環式脂環式構造をもつ可塑剤が有効に作用すると思われる。また、セルロースアシレートフィルム中の残留溶媒量を少なくして自由体積を小さくすることも有効な手段として挙げられる。具体的には、セルロースアシレートフィルムに対する残留溶媒量が、0.00.01~1.5 質量% の範囲となる条件で乾燥することが好ましい。より好ましくは 0.01~1.0 質量% である。

【0388】

(フィルムの平衡含水率)

本発明のセルロースアシレートフィルムの平衡含水率は、偏光板の透明保護フィルムとして用いる際、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーとの接着性を損なわないために、膜厚のいかに関わらず、25℃ 80% RH における平衡含水率が、0~4 質量% であることが好ましい。0.1~3.5 質量% であることがより好ましく、1~3 質量% であることが特に好ましい。平衡含水率が該上限値以下であれば、セルロースアシレートフィルムを偏光板の透明保護フィルムとして用いる際にレターデーションの湿度変化による依存性が大きくなりすぎることがないので好ましい。

【0389】

含水率の測定法は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料 7 mm × 35 mm を、水分測定器 “CA-03” および試料乾燥装置 “VA-05” [共に三菱化学 (株) 製] を用いてカールフィッシャー法により測定した。含水率は、水分量 (g) を試料質量 (g) で除して算出する。

【0390】

(フィルムの透湿度)

前記セルロースアシレートフィルムの透湿度は、JIS 規格 JIS Z-0208 をもとに、温度 60℃、湿度 95% RH の条件において測定し、得られた値を膜厚 80 μm に換算したものである。該透湿度は 400~2000 g/m² · 24 h、さらには 500~1800 g/m² · 24 h、特に 600~1600 g/m² · 24 h の範囲であることが好ましい。透湿度が該上限値以下であれば、フィルムのレターデーション値の湿度依存性の絶対値が 0.5 nm/% RH を超えることが少ないので好ましい。前記本発明のセルロースアシレートフィルムに光学異方性層を積層して光学補償フィルムとした場合も、Re 値、Rth 値の湿度依存性の絶対値が 0.5 nm/% RH を超えることが少ないので好ましい。またこのような光学補償シート付き偏光板が液晶表示装置に組み込まれた場合には、色味の変化や視野角の低下などの不具合を引き起こすことがほとんどないので好ましい。一方、該透湿度が該下限値以上であれば、偏光膜に貼り付けて偏光板を作製する場合に

、セルロースアシレートフィルムにより接着剤の乾燥が妨げられて接着不良を引き起こすなどの不具合が生じにくいので好ましい。

【0391】

セルロースアシレートフィルムの膜厚が厚ければ透湿度は小さくなり、膜厚が薄ければ透湿度は大きくなる。そこでどのような膜厚のサンプルでも基準を $80\mu\text{m}$ に設け換算する必要がある。膜厚の換算は、 $(80\mu\text{m}\text{換算の透湿度}=\text{実測の透湿度}\times\text{実測の膜厚}\mu\text{m}/80\mu\text{m})$ として求める。

【0392】

透湿度の測定法は、「高分子の物性 I I」（高分子実験講座 4 共立出版）の 285 頁～294 頁：蒸気透過量の測定（質量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法）に記載の方法を適用することができ、本発明のセルロースアシレートフィルム試料 $70\text{mm}\phi$ を 25°C 、 $90\%\text{RH}$ および 60°C 、 $95\%\text{RH}$ でそれぞれ 24 時間調湿し、透湿試験装置 [“KK-709007” 東洋精機 (株) 製] にて、JIS Z-0208 に従って、単位面積あたりの水分量を算出 (g/m^2) し、透湿度 = 調湿後質量 - 調湿前質量で求める。

【0393】

[表面処理]

セルロースアシレートフィルムは、表面処理により、セルロースアシレートフィルムと偏光膜との接着の向上を図ることが好ましい。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。

【0394】

ここでいうグロー放電処理とは、 $10^{-3}\sim 20\text{Torr}$ の低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体とは、上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類およびそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報 (公技番号 2001-1745、2001 年 3 月 15 日発行、発明協会) にて 30 頁～32 頁に詳細に記載されており、本発明において好ましく用いることができる。

【0395】

(鹼化処理)

これらの中でも特に好ましくは、アルカリ鹼化処理でありセルロースアシレートフィルムの表面処理としては極めて有効である。

【0396】

(1) 浸漬法

アルカリ液の中にフィルムを適切な条件で浸漬して、フィルム全表面のアルカリと反応性を有する全ての面を鹼化処理する手法であり、特別な設備を必要としないため、コストの観点で好ましい。アルカリ鹼化処理液は、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は、 $0.1\sim 3.0\text{モル/L}$ の範囲にあることが好ましい。更に、アルカリ処理液として、フィルムに対する濡れ性が良好な溶媒 (例えば、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、メタノール、エタノール等)、界面活性剤、湿潤剤 (例えば、ジオール類、グリセリン等) を含有することで、鹼化液の透明保護フィルムに対する濡れ性、鹼化液の経時安定性等が良好となる。好ましいアルカリ液の液温は $25\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $30\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。

【0397】

アルカリ液に浸漬した後は、フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和したりすることが好ましい。

【0398】

偏光膜に用いられる透明保護フィルムは、通常、水に対する接触角が $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 、より好ましくは $30^{\circ}\sim 50^{\circ}$ の範囲の、親水化された透明保護フィルムの表面を偏光膜と接着させて使用するのがよい。親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏光膜との接着性を改良するのに有効である。

【0399】

(2) アルカリ液塗布法

適切な条件でアルカリ液をフィルムの片面のみに塗布、加熱、水洗、乾燥するアルカリ液塗布法が好ましく用いられる。アルカリ液および処理は、特開 2002-82226 号公報、国際公開 02/46809 号パンフレット等に記載の内容が挙げられる。フィルムの他の面に付設された機能層を設けたフィルムの処理方法として極めて有効である。

【0400】

表面処理後の透明保護フィルムの水との接触角は、 $20 \sim 55^\circ$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは $25 \sim 45^\circ$ である。

【0401】

また、透明保護フィルムの表面エネルギーは、 55 mN/m 以上であることが好ましく、 $55 \sim 75 \text{ mN/m}$ であることがさらに好ましい。表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」(リアライズ社、1989. 12. 10 発行)に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である 2 種の溶液を透明保護フィルムに滴下し、液滴の表面と透明保護フィルム表面との交点において、液滴に引いた接線と透明保護フィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算により透明保護フィルムの表面エネルギーを算出する。

【0402】

<偏光板>

[透明保護フィルム]

本発明の偏光板は、偏光膜の両側に透明保護フィルムを有する。透明保護フィルムの種類は特に限定されず、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート等のセルロースエステル類、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル等を用いることができる。市販品としては、富士写真フィルム(株)製「フジタック」、コニカ(株)製のトリアセチルセルロースフィルム、日本ゼオン(株)製「ゼオノア」、日本合成ゴム(株)製「アートン」などがあげられる。その他、例えば特開平 8-110402 号公報または特開平 11-293116 号公報に記載されているような非複屈折性光学樹脂材料が挙げられる。

【0403】

偏光板の透明保護フィルムには、透明性、適度な透湿度、低複屈折性、適度な剛性といった物性が求められ、膜厚は取り扱い性や耐久性の観点から $5 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ が特に好ましい。本発明の透明保護フィルムとしては、前記の「セルロースアセテートフィルム」を用いる態様が最も好ましい。

【0404】

[偏光膜]

本発明の偏光膜は、ポリビニルアルコール(PVA)と二色性分子から構成することが好ましいが、特開平 11-248937 に記載されているように PVA やポリ塩化ビニルを脱水、脱塩素することによりポリエーテル構造を生成し、これを配向させたポリビニレン系偏光膜も使用することができる。

【0405】

PVA は、ポリ酢酸ビニルをケン化したポリマー素材であるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のような酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシ基、オキシアルキレン基等を含有する変性 PVA も用いることができる。

【0406】

PVA のケン化度は特に限定されないが、溶解性等の観点から $80 \sim 100 \text{ mol\%}$ が好ましく、 $90 \sim 100 \text{ mol\%}$ が特に好ましい。また PVA の重合度は特に限定されないが、 $1000 \sim 10000$ が好ましく、 $1500 \sim 5000$ が特に好ましい。

【0407】

PVAのシンジオタクティシティーは特許2978219号に記載されているように耐久性を改良するため55%以上が好ましいが、特許第3317494号に記載されている45~52.5%も好ましく用いることができる。

【0408】

PVAはフィルム化した後、二色性分子を導入して偏光膜を構成することが好ましい。PVAフィルムの製造方法は、PVA系樹脂を水または有機溶媒に溶解した原液を流延して成膜する方法が一般に好ましく用いられる。原液中のポリビニルアルコール系樹脂の濃度は、通常5~20質量%であり、この原液を流延法により製膜することによって、膜厚10~200 μm のPVAフィルムを製造できる。PVAフィルムの製造は、特許第3342516号、特開平09-328593号、特開平13-302817号、特開平14-144401号を参考にして行うことができる。

【0409】

PVAフィルムの結晶化度は、特に限定されないが、特許第3251073号に記載されている平均結晶化度(X_c)50~75質量%や、面内の色相バラツキを低減させるため、特開平14-236214号に記載されている結晶化度38%以下のPVAフィルムを用いることができる。

【0410】

PVAフィルムの複屈折(Δn)は小さいことが好ましく、特許第3342516号に記載されている、複屈折が 1.0×10^{-3} 以下のPVAフィルムを好ましく用いることができる。但し、特開平14-228835号に記載されているように、PVAフィルムの延伸時の切断を回避しながら高偏光度を得るため、PVAフィルムの複屈折を0.02以上0.01以下としてもよいし、特開平14-060505号に記載されているように($n_x + n_y$)/2 - n_z の値を0.0003以上0.01以下としてもよい。なおここで、 n_x はフィルム長手方向の屈折率、 n_y はフィルム幅方向の屈折率、 n_z はフィルム厚み方向の屈折率である。

【0411】

PVAフィルムのレターデーション R_e (面内)は0nm以上100nm以下が好ましく、0nm以上50nm以下がさらに好ましい。また、PVAフィルムの R_{th} (膜厚方向)は0nm以上500nm以下が好ましく、0nm以上300nm以下がさらに好ましい。

【0412】

この他、本発明の偏光板には、特許3021494号に記載されている1,2-グリコール結合量が1.5モル%以下のPVAフィルム、特開平13-316492号に記載されている5 μm 以上の光学的異物が100 cm^2 当たり500個以下であるPVAフィルム、特開平14-030163号に記載されているフィルムのTD方向の熱水切断温度斑が1.5℃以下であるPVAフィルム、さらにグリセリンなどの3~6価の多価アルコールを1~100質量部混合したり、特開平06-289225号に記載されている可塑剤を15質量%以上混合した溶液から製膜したPVAフィルムを好ましく用いることができる。

【0413】

PVAフィルムの延伸前のフィルム膜厚は特に限定されないが、フィルム保持の安定性、延伸の均質性の観点から、1 μm ~1mmが好ましく、20~200 μm が特に好ましい。特開平14-236212号に記載されているように水中において4倍から6倍の延伸を行った時に発生する応力が10N以下となるような薄いPVAフィルムを使用してもよい。

【0414】

二色性分子は I_3^- や I_5^- などの高次のヨウ素イオンまたは二色性染料を好ましく使用することができる。本発明では高次のヨウ素イオンが特に好ましく使用される。高次のヨウ素イオンは、「偏光板の応用」永田良編(CMC出版)や「工業材料」第28巻、第7号、

39～45頁に記載されているように、ヨウ素をヨウ化カリウム水溶液に溶解した液および／またはホウ酸水溶液にPVAを浸漬し、PVAに吸着・配向した状態で生成することができる。

【0415】

二色性分子として二色性染料を用いる場合は、アゾ系色素が好ましく、特にビスアゾ系とトリスアゾ系色素が好ましい。二色性染料は水溶性のものが好ましく、このため二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入され、遊離酸、またはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として好ましく用いられる。

【0416】

このような二色性染料の具体例としては、例えば、C. I. Direct Red 37、Congo Red (C. I. Direct Red 28)、C. I. Direct Violet 12、C. I. Direct Blue 90、C. I. Direct Blue 22、C. I. Direct Blue 1、C. I. Direct Blue 151、C. I. Direct Green 1等のベンジジン系；C. I. Direct Yellow 44、C. I. Direct Red 23、C. I. Direct Red 79等のジフェニル尿素系；C. I. Direct Yellow 12等のスチルベン系；C. I. Direct Red 31等のジナフチルアミン系；C. I. Direct Red 81、C. I. Direct Violet 9、C. I. Direct Blue 78等のJ酸系を挙げることができる。

【0417】

これ以外にも、C. I. Direct Yellow 8、C. I. Direct Yellow 28、C. I. Direct Yellow 86、C. I. Direct Yellow 87、C. I. Direct Yellow 142、C. I. Direct Orange 26、C. I. Direct Orange 39、C. I. Direct Orange 72、C. I. Direct Orange 106、C. I. Direct Orange 107、C. I. Direct Red 2、C. I. Direct Red 39、C. I. Direct Red 83、C. I. Direct Red 89、C. I. Direct Red 240、C. I. Direct Red 242、C. I. Direct Red 247、C. I. Direct Violet 48、C. I. Direct Violet 51、C. I. Direct Violet 98、C. I. Direct Blue 15、C. I. Direct Blue 67、C. I. Direct Blue 71、C. I. Direct Blue 98、C. I. Direct Blue 168、C. I. Direct Blue 202、C. I. Direct Blue 236、C. I. Direct Blue 249、C. I. Direct Blue 270、C. I. Direct Green 59、C. I. Direct Green 85、C. I. Direct Brown 44、C. I. Direct Brown 106、C. I. Direct Brown 195、C. I. Direct Brown 210、C. I. Direct Brown 223、C. I. Direct Brown 224、C. I. Direct Black 1、C. I. Direct Black 17、C. I. Direct Black 19、C. I. Direct Black 54等があり、さらに特開昭62-70802号、特開平1-161202号、特開平1-172906号、特開平1-172907号、特開平1-183602号、特開平1-248105号、特開平1-265205号、特開平7-261024号の各公報記載の二色性染料等も好ましく使用することができる。各種の色相を有する二色性分子を製造するため、これらの二色性染料は2種以上を配合してもかまわない。二色性染料を用いる場合、特開平14-08222号に記載されているように、吸着厚みが4 μ m以上であってもよい。

【0418】

フィルム中の該二色性分子の含有量は、少なすぎると偏光度が低く、また、多すぎても単板透過率が低下することから通常、フィルムのマトリックスを構成するポリビニルアルコール系重合体に対して、0.01質量%から5質量%の範囲に調整される。

【0419】

偏光膜の好ましい膜厚としては、 $5\mu\text{m}$ 乃至 $40\mu\text{m}$ 、さらには $10\mu\text{m}$ 乃至 $30\mu\text{m}$ 、特には 10 乃至 $22\mu\text{m}$ の範囲である。偏光膜の膜厚が 5 乃至 $22\mu\text{m}$ と薄膜化した場合であっても、該偏光膜のクロスニコル時の 700nm の透過率は 0.001% 以上 0.3% 以下で、 410nm の透過率が 0.001% 以上 0.3% 以下とする態様が好ましい。クロスニコル時の 700nm の透過率の上限は、 0.3% 以下であることが好ましく、 0.2% であることが好ましい。 410nm の透過率の上限は 0.3% 以下であることが好ましく、 0.08% 以下であることがより好ましく、 0.05% 以下であることがさらに好ましい。このことにより、経時変化による偏光膜の収縮によって生じる画像表示装置の周辺部からの光漏れ故障（額縁故障）を改良し、かつ青味が少ないニュートラルグレーの色味を示し、良好な表示画像品位を達成することができる。

【0420】

偏光膜の膜厚を 5 乃至 $22\mu\text{m}$ と薄膜化した場合における、クロスニコル時の 700nm の透過率および 410nm の透過率を下げる手段としては、偏光膜にヨウ素などの二色性物質に加えて、対応する波長域に吸収をもつ前記の二色性染料を色相調整剤として添加すること、ヨウ素などの二色性物質を添加する際にホウ酸などの硬膜剤を添加すること等が有効であることを見出した。また、これらを組み合わせて行うことも有効である。

【0421】

上記色相調整剤は2種以上を配合してもよい。添加する色素は、 410nm または 700nm に吸収を有すれば本発明の目的を達成するが、主吸収が 380nm から 500nm もしくは 600nm から 720nm に有することが好ましい。また、添加する色素量は、使用する色素の吸光度、二色比などにより任意に決めることができる。いずれもクロスニコル時の 700nm の透過率が 0.3% 以下で 410nm の透過率が 0.3% 以下になれば特に制限されることはない。

【0422】

また、上記色相調整剤を偏光膜に添加する方法としては、浸漬、塗布、噴霧などのあらゆる方法が用いられるが、その中でも浸漬が好ましい。添加する工程は、延伸前、延伸後のいずれでもかまわないが、偏光性能向上の観点から延伸前が好ましい。単独で添加工程を設けてもよいし、後述する染色工程または硬膜剤添加工程のいずれかもしくは両方において行うこともできる。

【0423】

偏光膜の厚さと後述する透明保護フィルムの厚さの比は、特開平14-174727号に記載されているように、 $0.01 \leq A$ （偏光膜の膜厚）／ B （透明保護フィルムの膜厚） ≤ 0.16 の範囲とすることも好ましい。

【0424】

前記透明保護フィルムは、通常、ロール形態で供給され、長尺の偏光膜に対して、長手方向が一致するようにして連続して貼り合わされることが好ましい。ここで、保護フィルムの配向軸（遅相軸）は何れの方角であってもよく、操作上の簡便性から、保護膜の配向軸は、長手方向に平行であることが好ましい。

【0425】

また、保護フィルムの遅相軸（配向軸）と偏光膜の吸収軸（延伸軸）の角度も特に限定的でなく、得られる偏光板の目的に応じて適宜設定できる。本発明における長尺の偏光板は、吸収軸が長手方向に平行でないため、配向軸が長手方向に平行である保護フィルムを該長尺偏光板に連続して貼り合わせる場合には、偏光膜の吸収軸と保護フィルムの配向軸とが平行でない偏光板を得ることができる。偏光膜の吸収軸と保護膜の配向軸が平行でない角度で貼り合わされている偏光板は、寸法安定性に優れるという効果がある。この性能は、特に液晶表示装置に用いたときに好ましく発揮される。特に、保護フィルムの遅相軸

と偏光膜の吸収軸との傾斜角度が 10° 以上 90° 未満において、寸度安定効果が効果的に発揮され、好ましく、 20° 以上 70° 以下が特に好ましい。

【0426】

[偏光板用ポリマーフィルムの膨潤調節・二色性物質および硬膜剤の添加方法]

また、本発明の偏光板は、膨潤工程、染色工程、硬膜工程、延伸工程、乾燥工程、透明保護フィルム貼り合わせ工程、貼り合わせ後乾燥工程により作製することができる。上記の染色工程、硬膜工程、延伸工程の順序を任意に変えること、またいくつかの工程を組み合わせて同時に行うことも可能である。特に、上記膨潤工程、染色工程、および乾燥工程を以下のように行うことにより、本発明の偏光板を好適に作製することができる。

【0427】

(イ) 上記膨潤工程で、偏光板用ポリマーフィルムがPVAフィルムの場合、二色性物質であるヨウ素の染色を促進させるために、予め水などに浸漬させるが、このときの温度を 30°C 以上 50°C 以下、好ましくは 35°C 以上 45°C 以下にする。

(ロ) 染色工程で二色性物質であるヨウ素を偏光板用ポリマーフィルムに染色させるが、このときに、硬膜剤であるホウ酸を、ヨウ素に対し質量比で1から30倍添加する。

(ハ) 乾燥工程で延伸された偏光膜を乾燥させるが、このときの温度を 80°C 以下、好ましくは 70°C 以下にする。

上記各工程の説明は、後述する。

【0428】

(偏光膜の厚みを薄くする方法)

偏光膜の厚みを薄くする方法は、従来の延伸法において、延伸倍率を高くする、膜厚の薄いPVAフィルムを用いる等の方法により達成できる。通常用いられているPVAフィルムの膜厚は、 $75\mu\text{m}$ [例えば(株)クラレ製“VF-P”、“VF-PS”など]であるが、この場合は、長手方向の縦一軸延伸法では8倍程度以上延伸すると、偏光膜の膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下となる。テンター方式などにより、横一軸延伸法では4倍以上延伸すると、偏光膜の膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下となる。また、PVAフィルムの膜厚を、 $50\mu\text{m}$ 以下に薄くして、一軸延伸にて6倍程度以上延伸することにより、偏光膜の膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下となる。

【0429】

本発明においては、これらの一軸延伸の他に、偏光膜用ポリマーフィルムを搬送方向に一軸延伸しながらまたは一軸延伸した後、横方向に延伸して製造する延伸方法も用いることができる。この方法は、一般に二軸延伸と呼ばれる方法である。この方法で一般的なものはテンター方式による同時二軸延伸法やチューブラ方式による同時二軸延伸法などが知られている。この方式では、膜厚 $75\mu\text{m}$ のPVAフィルムを、縦方向に4倍程度以上、横方向に1.5倍程度以上延伸すると、偏光膜の膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下となる。

【0430】

本発明において好ましい延伸方式は、特開2002-86554号公報に記載の斜め延伸方法である。この延伸方法では、PVAフィルムの膜厚が $125\mu\text{m}$ 以下のPVAフィルムを4倍以上延伸することにより、偏光膜の膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下となる。

【0431】

本発明において、光漏れが発生する故障(額縁故障)、および偏光板部材の軽量化の観点から、偏光膜の厚みは薄いほうが好ましいが、薄すぎると、延伸中に膜が切断したり、染色液・硬膜液などに浸漬させる際のハンドリングに悪影響を及ぼしたり、延伸後の乾燥中に亀裂が入ったりするなどの問題が発生する。従って、本発明において、好ましい偏光膜の厚みは $5\mu\text{m}$ 以上 $22\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である。

【0432】

[各工程の説明]

以下、本発明の偏光板を作製する場合の各工程について説明する。

【0433】

(膨潤工程)

膨潤工程は、水のみで行うことが好ましいが、特開平10-153709号公報に記載されているように、光学性能の安定化および製造ラインでの偏光フィルム基材のシワ発生回避のために、偏光フィルム基材をホウ酸水溶液により膨潤させて、偏光フィルム基材の膨潤度を管理することもできる。

また、膨潤工程の温度および時間は、任意に定めることができるが、10℃～50℃、5秒以上が好ましく、二色性色素を用いない場合には前述の通り30℃以上50℃以下、好ましくは35℃以上45℃以下の温度で5秒以上600秒以下、好ましくは15秒以上300秒以下とすることが好ましい。

【0434】**(染色工程)**

染色工程は、特開2002-86554号公報に記載の方法を用いることができる。また、染色方法としては浸漬だけでなく、ヨウ素または染料溶液の塗布または噴霧等、任意の手段が可能である。染色に用いる二色性物質は特に限定されるものではないが、高コントラストな偏光板を得るためには、ヨウ素を用いることが好ましい。また、染色工程は液相で行うのが好ましい。

【0435】

ヨウ素を用いる場合には、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液にPVAフィルムを浸漬させて行われる。ヨウ素は0.05～20g/L、ヨウ化カリウムは3～200g/L、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は1～2000が好ましい。染色時間は10～1200秒が好ましく、液温度は10～60℃が好ましい。さらに好ましくは、ヨウ素は0.5～2g/L、ヨウ化カリウムは30～120g/L、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は30～120とし、染色時間は30～600秒、液温度は20～50℃とする。

【0436】

前述の通り、硬膜剤としてホウ酸、ホウ砂等のホウ素系化合物を添加して、染色工程と後述する硬膜工程を同時に行うことも有効である。ホウ酸を用いる場合は、ヨウ素に対し質量比で1から30倍添加することが好ましい。また、この工程で二色性色素を添加することも有効で、その量は0.001～1g/Lが好ましい。また、水溶液中の添加物量を一定にすることは、偏光性能維持のために重要であることから、連続して製造する場合には、ヨウ素、ヨウ化カリウム、ホウ酸、二色性色素などを補充しつつ製造することが好ましい。補充は、溶液、固形のいずれの状態でもよい。溶液で添加する場合には、高濃度にしておき、必要に応じて少量ずつ添加してもよい。

【0437】**(硬膜工程)**

硬膜工程は、架橋剤溶液に浸漬、または溶液を塗布して架橋剤を含ませるのが好ましい。また、特開平11-52130号公報に記載されているように、硬膜工程を数回に分けて行うこともできる。

【0438】

架橋剤としては米国再発行特許第232897号明細書に記載のものが使用でき、特許第3357109号公報に記載されているように、寸法安定性を向上させるため、架橋剤として多価アルデヒドを使用することもできるが、ホウ酸類が最も好ましく用いられる。

【0439】

硬膜工程に用いる架橋剤としてホウ酸を用いる場合には、ホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液に金属イオンを添加してもよい。金属イオンとしては塩化亜鉛が好ましいが、特開2000-35512号公報に記載されているように、塩化亜鉛の変わりに、ヨウ化亜鉛などのハロゲン化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩を用いることもできる。

【0440】

好ましくは、塩化亜鉛を添加したホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液を作製し、PVAフィルムを浸漬させて硬膜を行うのがよい。ホウ酸は1～100g/L、ヨウ化カリウムは1～120g/L、塩化亜鉛は0.01～10g/L、硬膜時間は10～1200秒が好ま

しく、液温度は10～60℃が好ましい。さらに好ましくは、ホウ酸は10～80 g/L、ヨウ化カリウムは5～100 g/L、塩化亜鉛は0.02～8 g/L、硬膜時間は30～600秒、液温度は20～50℃である。前述の通り、この工程で二色性色素を添加して染色工程も同時に行うことも有効で、その詳細は既に述べた。

【0441】

(延伸工程)

延伸は、前述の通り、延伸後に22 μm以下の偏光膜になるように調整したうえで、米国特許2,454,515号明細書などに記載されているような、一軸延伸方法を用いることができる。本発明においては、特開2002-86554号公報に記載されているようなテンター方式による斜め延伸法で行うことも好ましい。

【0442】

以下、本発明で用いる斜め延伸方法について説明する。

図1は、ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の典型例を、概略平面図として、示したものである。本発明で用いる斜め延伸方法は、(a)で示される原反フィルムを矢印(イ)方向に導入する工程、(b)で示される幅方向延伸工程、および(c)で示される延伸フィルムを次工程、即ち(ロ)方向に送る工程を含む。以下「延伸工程」と称するときは、これらの(a)～(c)工程を含んで、本発明で用いる斜め延伸方法を行うための工程全体を指す。

【0443】

フィルムは(イ)の方向から連続的に導入され、上流側から見て左側の保持手段にB1点で初めて保持される。この時点ではまだ一方のフィルム端は保持されておらず、幅方向に張力は発生しない。つまり、B1点は実質的な保持開始点(以下、「実質保持開始点」という)には相当しない。本発明で用いる方法では、実質保持開始点は、フィルム両端が初めて保持される点で定義される。実質保持開始点は、より下流側の保持開始点A1と、A1から導入側フィルムの21に略垂直に引いた直線が、反対側の保持手段の軌跡23と交わる点C1の2点で示される。この点を起点とし、両端の保持手段を実質的に等速度で搬送すると、単位時間ごとにA1はA2, A3・・・Anと移動し、C1は同様にC2, C3・・・Cnに移動する。つまり同時点に基準となる保持手段が通過する点AnとCnを結ぶ直線が、その時点での延伸方向となる。

【0444】

斜め延伸方法では、図1のようにAnはCnに対し次第に遅れてゆくため、延伸方向は、搬送方向垂直から徐々に傾斜していく。実質的な保持解除点(以下、「実質保持解除点」という)は、より上流で保持手段から離脱するCx点と、Cxから次工程へ送られるフィルムの中心線22に略垂直に引いた直線が、反対側の保持手段の軌跡24と交わる点Ayの2点で定義される。最終的なフィルムの延伸方向の角度は、実質的な延伸工程の終点(実質保持解除点)での左右保持手段の行程差Ay-Ax(すなわち|L1-L2|)と、実質保持解除点の距離W(CxとAyの距離)との比率で決まる。従って、延伸方向が次工程への搬送方向に対しなす傾斜角θは下記数式(11)を満たす角度である。

数式(11): $\tan \theta = W / |L1 - L2|$

図1の上側のフィルム端は、Ay点の後も28まで保持されるが、もう一端が保持されていないため新たな幅方向延伸は発生せず、28は実質保持解除点ではない。

【0445】

以上のように、斜め延伸方法において、フィルムの両端にある実質保持開始点は、左右各々の保持手段への単純な噛み込み点ではない。二つの実質保持開始点は、上記で定義したことをより厳密に記述すれば、左右いずれかの保持点と他の保持点とを結ぶ直線がフィルムを保持する工程に導入されるフィルムの中心線と略直交している点であり、かつこれらの二つの保持点が最も上流に位置するものとして定義される。同様に、本発明において、二つの実質保持解除点は、左右いずれかの保持点と他の保持点とを結ぶ直線が、次工程に送りだされるフィルムの中心線と略直交している点であり、しかもこれら二つの保持点が最も下流に位置するものとして定義される。ここで、略直交とは、フィルムの中心線と

左右の実質保持開始点、または実質保持解除点を結ぶ直線が、 $90 \pm 0.5^\circ$ であることを意味する。

【0446】

テンター方式の延伸機を用いて左右の行程差を付けようとする場合、レール長などの機械的制約により、しばしば保持手段への噛み込み点と実質保持開始点に大きなずれが生じたり、保持手段からの離脱点と実質保持解除点に大きなずれが生じたりすることがあるが、上に定義した実質保持開始点と実質保持解除点間の工程が、下記の数式(1)の関係を満たし、かつ両保持手段の長手方向の搬送速度の差が1%未満であれば本発明の目的は達成される。搬送速度の差は、さらに好ましくは0.5%未満であり、最も好ましくは0.05%未満である。ここで述べる速度とは、毎分あたりに左右各々の保持手段が進む軌跡の長さのことである。一般的なテンター延伸機等では、チェーンを駆動するスプロケット歯の周期、駆動モータの周波数等に応じ、秒以下のオーダーで発生する速度ムラがあり、しばしば数%のムラを生ずるが、これらは本発明で述べる速度差には該当しない。

数式(1): $|L2 - L1| > 0.4W$

【0447】

また、偏光膜用ポリマーフィルムの延伸に際して、該偏光膜用ポリマーフィルムを、その揮発分含有率を5容量%以上に維持したまま延伸したのち、収縮させながら揮発分含有率を低下させることが好ましい。これにより、フィルムのシワやヨリの発生を防止できる。なお本発明における揮発分含有率とは、フィルムの単位体積あたりに含まれる揮発成分の体積を表し、揮発成分体積をフィルム体積で割った値である。

【0448】

揮発分を含有させる方法としては、

- (1) フィルムをキャストし溶媒・水を含有させる、
- (2) 延伸前に溶媒・水などに浸漬・塗布・噴霧する、
- (3) 延伸中に溶媒・水を塗布する、

ことなどが上げられる。ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーフィルムは、高温高湿雰囲気下で水を含有するので、高湿雰囲気下で調湿後延伸、もしくは高湿条件下で延伸することにより揮発分を含有させることができる。これらの方法以外でも、ポリマーフィルムの揮発分を5容量%以上にさせることができれば、いかなる手段を用いてもよい。

【0449】

好ましい揮発分率は、ポリマーフィルムの種類によって異なる。揮発分率の最大は、ポリマーフィルムの支持性を保つ限り可能である。ポリビニルアルコールでは揮発分率として10~100容量%が好ましい。セルロースアシレートでは、10~200容量%が好ましい。

【0450】

(乾燥工程)

乾燥条件は、特開2002-86554号公報に記載の方法に従うが、前述の通り、温度を80℃以下、好ましくは70℃以下にすることが好ましい。好ましい乾燥時間は30秒~60分である。

【0451】

(透明保護フィルム貼り合わせ工程)

本発明で製造された偏光膜は、両面に透明保護フィルムを貼り付けて偏光板として供される。2枚の透明保護フィルムは同じでも異なってもよい。偏光膜と透明保護フィルムの貼り合わせは、貼合直前に接着液を供給し、偏光膜と透明保護フィルムを重ね合わせるように、一對のロールで貼り合わせることが好ましい。乾燥後の接着剤層の厚みは、0.001~5μmであることが好ましく、0.005~3μmであることがより好ましい。

【0452】

また、特開2001-296426号公報および特開2002-86554号公報に記載されているように、偏光膜の延伸に起因するレコードの溝状の凹凸を抑制するには、貼り合わせ時の偏光膜の水分率を調整することが好ましく、本発明では0.1~30質量%

にすることが好ましい。

【0453】

偏光膜と透明保護フィルムとの接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシ基、オキシアルキレン基等が導入された変性PVAを含む）やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。

【0454】

（貼り合わせ後の乾燥工程）

貼り合わせ後の乾燥条件は、特開2002-86554号公報に記載の方法に従うが、好ましい温度範囲は30℃～100℃であり、好ましい乾燥時間は30秒～60分である。

【0455】

以上の工程により作製された偏光板は、偏光膜中の元素含有量が、ヨウ素0.1～3.0 g/m²、ホウ素0.1～5.0 g/m²、カリウム0.1～2.0 g/m²、亜鉛0.001～2.0 g/m²であることが好ましい。特に、単板透過率は42.5%以上にすることが好ましく、このためには、ヨウ素の含有量を低くすることが好ましく、好ましいヨウ素の含有量は0.1～1.0 g/m²である。

【0456】

また、特許第3323255号に記載されているように、偏光板の寸法安定性をあげるために、染色工程、延伸工程および硬膜工程のいずれかの工程において有機チタン化合物および/または有機ジルコニウム化合物を添加使用し、有機チタン化合物および有機ジルコニウム化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有することもできる。

【0457】

〔偏光板の特性〕

（透過率および偏光度）

本発明の偏光板の好ましい単板透過率は42.5%以上49.5%以下であるが、さらに好ましくは42.8%以上49.0%以下である。また平行透過率の好ましい範囲は36%以上42%以下であり、直交透過率の好ましい範囲は、0.001%以上0.05%以下である。これらの透過率はJIS Z-8701に基づいて、下記の数式(12)で定義される。

【0458】

【数1】

$$\text{数式(12): } T = K \int S(\lambda) y(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda$$

【0459】

ここで、K、S(λ)、y(λ)、τ(λ)は以下の通りである。

【0460】

【数2】

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda) y(\lambda) d\lambda}$$

【0461】

S(λ)：色の表示に用いる標準光の分光分布

y(λ)：XYZ系における等色関数

τ(λ)：分光透過率

λ：測定波長 [nm]

【0462】

また本発明の偏光板における偏光度の好ましい範囲は、下記の数式(13)での定義に基づいて、99.900%以上99.999%以下であり、さらに好ましくは99.940%以上99.995%以下である。

【0463】

【数3】

$$\text{数式(13): 偏光度(\%)} = 100 \times \sqrt{\frac{\text{平行透過率} - \text{直交透過率}}{\text{平行透過率} + \text{直交透過率}}}$$

【0464】

さらに、下記の数式(14)で定義される二色性比(Rd)の好ましい範囲は4.8以上12.15以下であるが、さらに好ましくは5.3以上5.25以下である。

【0465】

【数4】

$$\text{数式(14): 二色性比(Rd)} = \frac{\log \left[\frac{\text{単板透過率}}{100} \left(1 - \frac{\text{偏光度}}{100} \right) \right]}{\log \left[\frac{\text{単板透過率}}{100} \left(1 + \frac{\text{偏光度}}{100} \right) \right]}$$

【0466】

また本発明の偏光板の、波長440～670nmの範囲における平行透過率において、その平行透過率Tの最大値T_{max}と最小値T_{min}との差ΔTは6%以下、好ましくは4%以下、さらに好ましくは2%以下であるのがよい。更には、光透過特性における透過率比R_{T1}(波長490nmの平行透過率/波長550nmの平行透過率)および透過率比R_{T2}(波長610nmの平行透過率/波長550nmの平行透過率)が共に1.00±0.02の範囲内、好ましくは、±0.01の範囲内である。反射型または半透過反射型の液晶表示装置において好ましい態様となる。

【0467】

偏光板をクロスニコルに配置した場合の光学特性は、吸光度特性における550～650nmの波長範囲での吸収ピークA_{p1}/450～520nmの波長範囲での吸収ピークA_{p2}の比1.5以下のものが好ましい。より好ましくは1.4以下、特に好ましくは1.2以下のものが挙げられる。これにより、クロスニコルに配置した場合の漏れ光の低減による黒さの強化、すなわちニュートラルな色相化の点より好ましい。

【0468】

更には、波長440nmにおける平行透過率T_{p440}および直交透過率T_{c440}、波長550nmにおける平行透過率T_{p550}および直交透過率T_{c550}、並びに波長610nmにおける平行透過率T_{p610}および直交透過率T_{c610}が、下記数式(15)～(18)を同時に満足することが好ましい。

$$\text{数式(15): } 0.85 \leq T_{p440} / T_{p550} \leq 1.10$$

$$\text{数式(16): } 0.90 \leq T_{p610} / T_{p550} \leq 1.10$$

$$\text{数式(17): } 1.0 \leq T_{c440} / T_{c550} \leq 8.0$$

$$\text{数式(18): } 0.08 \leq T_{c610} / T_{c550} \leq 1.10$$

【0469】

これらの範囲内とすることで、反射型または半透過反射型の液晶表示装置において、バックライトの輝線ピーク(波長440nm、550nmおよび610nm)を持つ3つの

波長でバラツキおよび直交透過率のバラツキが少なく、鮮明な色再現性に問題のない良好な表示画像が得られる。

【0470】

また、光の波長が420～700nmの間での10nm毎の平行透過率の標準偏差が3以下で、かつ、光の波長が420～700nmの間での10nm毎の（平行透過率／直交透過率）の最小値が300以上とすることが好ましい。これにより、液晶表示装置でコントラストのある表示画像がえられ、白画面表示を行なった時の表示色がニュートラル化に有効となる。

【0471】

(色相)

本発明の偏光板の色相は、CIE均等知覚空間として推奨されている $L^*a^*b^*$ 表色系における明度指数 L^* および、クロマティックネス指数 a^* と b^* を用いて好ましく評価される。 L^* 、 a^* 、 b^* は、前記のX、Y、Zを用いて数式(19)で定義される。

【0472】

【数5】

$$\text{数式(19): } L^* = 116 \left(Y/Y_0 \right)^{\frac{1}{3}} - 16$$

$$a^* = 500 \left[\left(X/X_0 \right)^{\frac{1}{3}} - \left(Y/Y_0 \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

$$b^* = 200 \left[\left(Y/Y_0 \right)^{\frac{1}{3}} - \left(Z/Z_0 \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

【0473】

ここで X_0 、 Y_0 、 Z_0 は照明光源の三刺激値を表し、標準光Cの場合、 $X_0=98.072$ 、 $Y_0=100$ 、 $Z_0=118.225$ であり、標準光D₆₅の場合、 $X_0=95.045$ 、 $Y_0=100$ 、 $Z_0=108.892$ である。

【0474】

偏光板単枚の好ましい a^* の範囲は-2.5以上0.2以下であり、さらに好ましくは-2.0以上0以下である。偏光板単枚の好ましい b^* の範囲は1.5以上5以下であり、さらに好ましくは2以上4.5以下である。2枚の偏光板の平行透過光の a^* の好ましい範囲は-4.0以上0以下であり、さらに好ましくは-3.5以上-0.5以下である。2枚の偏光板の平行透過光の b^* の好ましい範囲は2.0以上8以下であり、さらに好ましくは2.5以上7以下である。2枚の偏光板の直交透過光の a^* の好ましい範囲は-0.5以上2以下であり、さらに好ましくは0以上1.0以下である。2枚の偏光板の直交透過光の b^* の好ましい範囲は-2.0以上2以下であり、さらに好ましくは-1.5以上0.5以下である。

【0475】

色相は、前述のX、Y、Zから算出される色度座標(x, y)で評価してもよく、例えば、2枚の偏光板の平行透過光の色度(x_p , y_p)と直交透過光の色度(x_c , y_c)は、特開平14-214436号、特開平13-166136号や特開平14-169024に記載されている範囲にしたり、色相と吸光度の関係を特開平13-311827号に記載されている範囲内にしたりすることも好ましく行うことができる。

【0476】

(視野角特性)

偏光板をクロスニコルに配置して波長550nmの光を入射させる場合の、垂直光を入射させた場合と、偏光軸に対して45°の方位から法線に対し40°の角度で入射させた場合の、透過率比やxy色度差を特開平13-166135号や特開平13-16613

7号に記載された範囲とすることも好ましい。また、特開平10-068817号に記載されているように、クロスニコル配置した偏光板積層体の垂直方向の光透過率(T_0)と、積層体の法線から 60° 傾斜方向の光透過率(T_{60})との比(T_{60}/T_0)を1000以下としたり、特開平14-139625号に記載されているように、偏光板に法線から仰角 80° までの任意な角度で自然光を入射させた場合に、その透過スペクトルの520~640nmの波長範囲において波長域20nm以内における透過光の透過率差を6%以下としたり、特開平08-248201号に記載されている、フィルム上の任意の1cm離れた場所における透過光の輝度差が30%以内とすることも好ましい。

【0477】

(配向度)

PVAの配向度は高い程良好な偏光性能が得られるが、偏光ラマン散乱や偏光FT-IR等の手段によって算出されるオーダーパラメーター値として0.2乃至1.0が好ましい範囲である。また、特開昭59-133509号に記載されているように、偏光膜の全非晶領域の高分子セグメントの配向係数と占領分子の配向係数(0.75以上)との差が少なくとも0.15としたり、特開平04-204907号に記載されているように、偏光膜の非晶領域の配向係数が0.65~0.85としたり、 I_3 や I_5 の高次ヨウ素イオンの配向度を、オーダーパラメーター値として0.8乃至1.0とすることも好ましく行うことができる。

【0478】

<反射防止能付き偏光板>

本発明の偏光板は、上記の偏光膜とその透明保護フィルムからなる偏光板に上記した反射防止膜を片側の透明保護フィルムに塗設してなる反射防止能付き偏光板である。

【0479】

この反射防止膜を設けた偏光板は、次の(1)~(3)の方法で製造される。

(1) 反射防止膜が積層された透明保護フィルムの反射防止膜とは反対側の面と、偏光膜に透明保護フィルムが貼り合されて形成された偏光板の偏光膜側の面とを接着剤を用いて貼り合わせる。

(2) 反射防止膜が積層された透明保護フィルムの反射防止膜とは反対側の面を鹼化処理等で表面親水化処理し、このフィルム面に偏光膜を、接着剤を用いて貼り合わせる。

(3) 偏光膜に透明保護フィルムが貼り合されて形成された偏光板の、透明保護フィルム上に、反射防止膜を塗設する。

【0480】

偏光板の薄膜化が可能となることから、(2)乃至は(3)の方法は好ましい態様である。さらに(2)の方法で、反射防止膜が塗設された透明保護フィルムを連続的に貼り合わせることが好ましい。

【0481】

[反射防止能付き偏光板の特性]

[光学的特性およびその耐候性]

(反射率)

本発明の反射防止能付き偏光板は、 5° 入射における鏡面反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値(すなわち平均反射率)が、好ましくは2.5%以下であり、より好ましくは1.8%以下、さらに好ましくは1.4%以下である。

【0482】

上記の 5° 入射における鏡面反射率は、サンプルの法線方向 $+5^\circ$ から入射した光に対する法線方向 -5° で反射した光の強度の割合であり、背景の鏡面反射による映り込みの尺度になる。防眩性機能をもつ反射防止膜として適用する場合には、防眩性付与のために設けた表面凹凸に起因する散乱光の分だけ、法線方向 -5° で反射した光の強度は弱くなる。従って、鏡面反射率は防眩性と反射防止性の両方の寄与を反映する測定法といえる。

【0483】

反射防止能付き偏光板の 5° 入射における鏡面反射率の、450nmから650nmま

での波長領域での平均値が2.5%以下であれば、背景の映り込みが気になることがなく、表示装置の表面フィルムに適用したときの視認性が低下するなどの不具合が生じないので好ましい。

【0484】

また、本発明の反射防止膜が多層構成の反射防止膜を積層した場合には、5°入射における鏡面反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値（すなわち平均反射率）が0.5%以下であり、0.4%以下が好ましく、より好ましくは0.3%以下となる態様となり、表示装置表面での外光の反射による視認性の低下を十分なレベルまで防止できる。

【0485】

更には、耐光性試験前後における本発明の偏光板の波長380～680nmにおける平均反射率の変化が0.4%以下であるのが好ましく、0.2%以下がより好ましい。この範囲において、実用上、問題とならない。

【0486】

（色味、およびその面内変化率）

反射防止能付き偏光板は、CIE標準光源D₆₅の、波長380nmから780nmの領域における5°入射光に対して、正反射光の色味、すなわちCIE1976L*a*b*色空間のL*、a*、b*値が、それぞれ $3 \leq L^* \leq 20$ 、 $0 \leq a^* \leq 7$ 、かつ、 $-10 \leq b^* \leq 0$ の範囲内であることが好ましい。この範囲とすることで、従来の偏光板で問題となっていた赤紫色から青紫色の反射光の色味が低減され、さらに $3 \leq L^* \leq 10$ 、 $0 \leq a^* \leq 5$ 、かつ、 $-7 \leq b^* \leq 0$ の範囲内とすることで大幅に低減され、液晶表示装置に適用した場合、室内の蛍光灯のような、輝度の高い外光が僅かに映り込んだ場合の色味がニュートラルで、気にならない。詳しくは $a^* \leq 7$ であれば赤味が強くなりすぎることがなく、 $a^* \geq 0$ であればシアン味が強くなりすぎることがなく好ましい。また $b^* \geq -10$ であれば青味が強くなりすぎることがなく、 $b^* \leq 0$ では黄味が強くなりすぎることがなく好ましい。

【0487】

本発明において、上記のL*、a*、およびb*の各値が表示画像の全面において一定であることが好ましく、特に各値の面内における変化率が20%以下であることが好ましい。更に好ましくは8%以下である。この範囲において、色味ムラのない視認性良好な表示画像となる。

【0488】

鏡面反射率および色味の測定は、分光光度計V-550〔日本分光（株）製〕にアダプター“ARV-474”を装着して、380～780nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5°の鏡面反射率を測定し、450～650nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価することができる。さらに、測定された反射スペクトルから、CIE標準光源D₆₅の5°入射光に対する正反射光の色味を表わすCIE1976L*a*b*色空間のL*値、a*値、b*値を算出し、反射光の色味を評価することができる。

【0489】

これらは、該透明保護フィルム自身の色味およびその変動幅が上記の範囲内に抑制されたこと、反射防止膜塗設表面の凹凸形状を均一化されたフィルム表面に膜厚のムラを低減して反射防止膜が形成されること、偏光膜の色味のニュートラル性が改善されたこと等の本発明の偏光板を構成する各構成成分を適切に調整することで反射光の色味ムラが大幅に低減される。

【0490】

更には、反射光の色味均一性は、反射光の380nm～680nmの反射スペクトルにより求めることができ、L*a*b*色度図上でa*b*の各平均値を求め、各*値の最大値と最小値の差（ΔA）を平均値で除して100を掛け、色味の変化率とした。変化率が30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましく、8%以下であることが最も好ましい。

【0491】

また、本発明の反射防止能付き偏光板は、耐候性試験前後の色味の変化である ΔE が15以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましく、5以下であることが最も好ましい。

【0492】

この範囲において、低反射と反射光の色味の低減を両立することができるため、例えば画像表示装置の最表面に適用した場合、室内の蛍光灯のような、輝度の高い外光が僅かに映り込んだ場合の色味がニュートラルで、表示画像の品位が良好となり、好ましい。

【0493】

本発明の反射防止能付き偏光板は、これらの光学特性および反射防止膜の機械的特性（引裂き強度、引掻き強度、密着性等）が耐候性試験後も実質的に問題とならない範囲の変化に抑制されていることが特徴である。特に耐候性試験後に上記特性の変化が抑制されていることが特徴である。

【0494】

本発明の耐候性試験とは、JIS K-5600-7-7:1999に基づく耐候性試験であり、サンシャインウエザーメーター[“S-80”スガ試験機(株)製]、50%RH、処理時間150時間)による耐候性試験を意味する。

【0495】

(光透過率および偏光度の、温度および/または湿度の耐久性)

本発明の反射防止能付き偏光板は、60℃、90%RHの雰囲気中に500時間放置した場合のその前後における光透過率および偏光度の変化率が絶対値に基づいて3%以下であることが好ましい。特に、光透過率の変化率は2%以下、また、偏光度の変化率は絶対値に基づいて1.0%以下、更には0.1%以下であることが好ましい。これは、二色性物質を0.6質量%以上含有する親水性高分子の延伸フィルムからなる偏光膜、耐湿性良好となる本発明に好ましいセルロースアシレートフィルム等によって可能となる。また、特開平07-077608号に記載されているように80℃、90%RH、500時間放置後の偏光度が95%以上、単体透過率が38%以上であることも好ましい。

【0496】

更には、80℃、ドライ雰囲気下に500時間放置した場合のその前後における光透過率および偏光度の変化率も絶対値に基づいて3%以下であることが好ましい。特に、光透過率の変化率は2%以下、また、偏光度の変化率は絶対値に基づいて1.0%以下、更には0.1%以下であることが好ましい。

【0497】

[寸法変化率]

本発明の反射防止能付き偏光板が、70℃の加熱条件下に120時間置いた場合に、当該偏光板の吸収軸方向の寸法変化率および偏光軸方向の寸法変化率が、共に±0.6%以内であることが好ましい。

【0498】

偏光板の加熱時の寸法挙動において、偏光板の吸収軸方向の変化と偏光軸方向の変化の異方性が少ないため、偏光板の伸縮によりプラスチックセルの面内にかかる負荷が均等となり、液晶表示装置の組み立て等で問題となっている異形のパネルの反りが解消される。従って、偏光板の吸収軸方向の寸法変化率 D_A と偏光軸方向の寸法変化率 D_B とが、以下の関係を満たすことがさらに好ましい。

$$-0.05 < (\text{寸法変化率 } D_A - \text{寸法変化率 } D_B) < +0.05$$

【0499】

これらは、偏光膜の延伸工程での延伸の調節、透明保護フィルムを貼り合わせる際の偏光膜の水分率（偏光膜の全体質量に占める偏光膜中の水分質量割合を、偏光膜の厚さにもよるが、一般に20質量%未満とし、13～17質量%の範囲であることが好ましい）等で可能とすることができる。

【0500】

[その他の耐久性]

さらに、特開平06-167611号に記載されているように80℃で2時間放置した後の収縮率が0.5%以下となること、または80℃、90%RHの雰囲気中で200時間放置処理後のラマン分光法による 105 cm^{-1} および 157 cm^{-1} のスペクトル強度比の変化を、特開平08-094834号や特開平09-197127号に記載された範囲とすることも好ましい。

【0501】

<他の機能性層>

本発明の反射防止能付き偏光板は、LCDの視野角拡大フィルム、反射型LCDに適用するための $\lambda/4$ 板等の機能層を、偏光膜の反射防止膜を有する透明保護フィルムとは反対側の透明保護フィルム側に有する、複合した偏光板として好ましく使用される。

【0502】

[光学補償フィルム]

本発明の視認側偏光板は、反射防止膜を設けた偏光板の反対側に光学補償フィルムを設けてなることが好ましい。これにより、液晶表示装置の表示画像の広視野角が可能となる。光学補償機能の付与は、反射防止膜を設けた偏光板の反対側の透明保護フィルム上に光学補償フィルムを積層してもいいし、透明保護フィルム自体に光学補償フィルムの機能を付与してもいいし、また透明保護フィルム上に光学補償機能を有する層を塗設してもいい。

【0503】

光学補償フィルムとしては、たとえば、高分子フィルムを一軸または二軸延伸処理してなる複屈折性フィルム、透明フィルム上に複屈折を示す液晶性材料からなる光学的異方性層を有する液晶配向フィルムなどがあげられる。光学補償フィルムの厚さは特に制限されないが、 $5\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度が一般的である。これら光学補償フィルムのなかでも透明保護フィルム上に光学的異方性層を有する液晶配向フィルムが好ましい。

【0504】

前記複屈折性フィルムとなる高分子フィルムの素材としては、たとえば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリメチルビニルエーテル、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアリルスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、セルロース系重合体、ノルボルネン系樹脂またはこれらの二元系、三元系各種共重合体、グラフト共重合体、ブレンド物などがあげられる。これら高分子素材は延伸等により配向物（延伸フィルム）となる。

【0505】

[液晶配向フィルム]

前記光学異方性層は、液晶表示装置の黒表示における液晶セル中の液晶化合物分子を補償するように設計することが好ましい。黒表示における液晶セル中の液晶化合物分子の配向状態は、液晶表示装置のモードにより異なる。この液晶セル中の液晶化合物分子の配向状態に関しては、IDW'00、FMC7-2、411~414頁に記載されている。

【0506】

(液晶化合物)

光学異方性層に用いられる液晶化合物は、棒状液晶でも、ディスコティック液晶でもよく、またそれらが高分子液晶、もしくは低分子液晶、さらには、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含む。最も好ましいのは、ディスコティック液晶である。

【0507】

棒状液晶の好ましい例としては、特開2000-304932号公報に記載のものがあげられる。

【0508】

ディスコティック液晶の例としては、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics Lett, A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体およびJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。

【0509】

上記ディスコティック液晶は、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造であり、液晶性を示す。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであれば上記記載に限定されるものではない。また、本発明において、円盤状化合物から形成したとは、最終的にできた物質が前記化合物である必要はなく、例えば、低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。上記ディスコティック液晶の好ましい例は特開平8-50206号公報に記載のものが挙げられる。

【0510】

上記光学異方性層は、一般にディスコティック化合物および他の化合物（例えば、可塑剤、界面活性剤、ポリマー等）を溶媒に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方性層は、ディスコティック化合物および他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶媒に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（UV光の照射等により）、さらに冷却することにより得られる。

【0511】

光学異方性層の厚さは、0.1乃至10 μm であることが好ましく、0.5乃至5 μm であることがさらに好ましく、0.7乃至5 μm であることが最も好ましい。ただし、液晶セルのモードによっては、高い光学的異方性を得るために、厚く（3乃至10 μm ）する場合がある。

【0512】

（配向膜）

配向膜は、液晶化合物分子の配向方向を規定する機能を有するために通常用いられるが、液晶化合物を配向後にその配向状態を固定してしまえば、配向膜はその役割を果たしているために、本発明の構成要素として必ずしも必須のものではない。例えば、配向状態が固定された配向膜上の光学異方性層のみを偏光膜の透明保護フィルム上に転写して本発明の偏光板を作製することも可能である。

【0513】

配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、またはラングミュア・ブロッジェット法（LB膜）による有機化合物（例、 ω -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアрил酸メチル）の累積のような手段で設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与または光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

【0514】

配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。配向膜に使用するポリマーは、原則として、液晶分子を配向させる機能のある分子構造を有する。

【0515】

本発明では、液晶分子を配向させる機能に加えて、架橋性官能基（例、二重結合）を有

する側鎖を主鎖に結合させるか、または液晶分子を配向させる機能を有する架橋性官能基を側鎖に導入することが好ましい。

【0516】

配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマーまたは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができし、これらの組み合わせを複数使用することができる。

【0517】

配向膜に使用されるポリマーの例としては、例えば特開平8-338913号公報明細書中段落番号[0022]記載のメタクリレート系共重合体、スチレン系共重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリカーボネート等が挙げられる。ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。これらの変性ポリビニルアルコール化合物および架橋剤等の配向膜形成用組成物の具体例として、例えば特開2000-155216号公報、同2002-62426号公報等に記載のもの等が挙げられる。

【0518】

配向膜は、基本的に、配向膜形成材料である上記ポリマーを、支持体上に塗布した後、加熱乾燥(架橋させ)し、ラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、前記のように、支持体上に塗布した後、任意の時期に行ってよい。

【0519】

配向膜の塗布方法は、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、ロッドコーティング法またはロールコーティング法が好ましい。特にロッドコーティング法が好ましい。

【0520】

配向膜は、支持体である透明保護フィルム上に直接設ける方法または、透明保護フィルム上に下塗層を設けてから配向膜を設ける方法が挙げられる。支持体上に直接設ける場合は、前記の表面親水化処理が挙げられる。支持体としては、偏光板の透明保護フィルムを用いることが好ましい。

【0521】

また、下塗層としては、例えば特開平7-333433号公報記載の下塗層、または疎水性基と親水性基との両方を含有するゼラチン等の樹脂層を一層のみ塗布する単層法第1層として高分子フィルムによく密着する層(以下、下塗第1層と略す)を設け、その上に第2層として配向膜とよく密着するゼラチン等の親水性の樹脂層(以下、下塗第2層と略す)を塗布する所謂重層法(例えば、特開平11-248940号公報記載)の内容が挙げられる。

【0522】

配向膜は、上記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理することにより得ることができる。次に、配向膜を機能させて、配向膜の上に設けられる光学異方性層の液晶分子を配向させる。その後、必要に応じて、配向膜ポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを反応させるか、または架橋剤を用いて配向膜ポリマーを架橋させる。

配向膜の膜厚は、0.1乃至10 μ mの範囲にあることが好ましい。

【0523】

[液晶化合物からなる光学異方性層を塗設する支持体]

光学異方性層を塗設するための支持体は、高透過率なプラスチックフィルムであれば特に制限はないが、偏光板の透明保護フィルムであるセルロースアシレートを用いることが好ましい。すなわち、偏光板の透明保護フィルムの上に直接配向膜(前述のとおり必ずしも必須は無い)と光学異方性層が形成されていることが好ましい。

【0524】

光学異方性層を塗設する支持体は、それ自身が光学的に重要な役割を果たすため、支持

体の R e レターデーション値を 0 ~ 200 nm、そして、R t h レターデーション値が 0 ~ 400 nm に調節されることが好ましい。

【0525】

支持体のセルロースアシレートフィルムは、溶液の紫外線吸収スペクトルの吸収極大を与える波長 (λ_{max}) が 400 nm より短波長にある紫外線を吸収する化合物をレターデーション調整剤として含有することが好ましい。このような化合物の例として、フェニルサリチル酸類、2-ヒドロキシベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリフェニルフォスフェート等の紫外線吸収化合物を挙げることができる。また、少なくとも 2 つの芳香族環を有する芳香族化合物 (例えば特開 2000-111914 号公報等)、トリフェニレン化合物 (例えば特開 2000-275434 号公報等)、棒状化合物 (例えば特開 2002-363343 号公報、同 2003-35821 号公報等)、円盤状化合物 (1, 3, 5-トリアジン骨格、ポルフィリン骨格を分子に含有の化合物等: 例えば特開 2001-166144 号公報等) 等が好ましい。これらの化合物類は、可視光領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0526】

なお、支持体フィルムの複屈折率 ($\Delta n: n_x - n_y$) は、0 乃至 0.002 であることが好ましい。また、フィルムの厚み方向の複屈折率 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\}$ は、乃至 0.04 であることが好ましい。

【0527】

レターデーション値 (R e) は、下記数式 (20) に従って算出する。

数式 (20): レターデーション値 (R e) = $(n_x - n_y) \times d$

式中、 n_x は、位相差板の面内の遅相軸方向の屈折率 (面内の最大屈折率) であり; n_y は、位相差板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率である。

【0528】

数式 (21): レターデーション値 (R t h) = $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$

式中、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向 (屈折率が最大となる方向) の屈折率である。 n_y は、フィルム面内の進相軸方向 (屈折率が最小となる方向) の屈折率である。 n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率である。 d は、単位を nm とするフィルムの厚さである。

【0529】

光学補償フィルムに用いるセルロースアシレートフィルムの厚さは 20 ~ 200 μm であることが好ましく、30 ~ 120 μm であることがより好ましい。

【0530】

光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムとして用いる場合、すなわち透明保護フィルム上に光学異方性層を形成してから偏光膜と張り合わせる場合には、偏光膜と貼り合わせる側の表面が蝕処理されていることが好ましく、前記の蝕処理に従って実施することが好ましい。

【0531】

視認側偏光板の構成は、「反射防止膜/透明保護フィルム/偏光膜/透明保護フィルム」の積層フィルム、更には「反射防止膜/透明保護フィルム/偏光膜/光学補償フィルム (透明保護フィルム/(配向膜)/光学異方性層)」の積層フィルムとなり、薄膜化、軽量化並びにコスト低減が一層図られる。偏光板の上側透明保護フィルムを反射防止膜が、下側透明保護フィルムを、光学異方性層が塗設された支持体が兼ねることにより、物理強度、耐候性に優れ、反射防止機能を有し、視認性に優れた、薄くて軽い偏光板を得ることができる。

【0532】

ここで、偏光板、光学補償フィルムは、上記の視認側偏光板 (上側偏光板) で記載と同様の内容のものである。

【0533】

<画像表示装置>

本発明の画像表示装置は、上述の本発明の反射防止能付き偏光板が画像表示面に配置されていることを特徴とする。このように、本発明の反射防止能付き偏光板は、液晶表示装置（LCD）、有機ELディスプレイのような画像表示装置に適用することができる。そして、本発明の画像表示装置は、TN、STN、IPS、VAおよびOCBのいずれかのモードの透過型、反射型または半透過型の液晶表示装置に適用するのが好ましい。以下、さらに説明する。

【0534】

液晶表示装置としては、従来公知の何れも用いることができる。例えば、内田龍雄監修「反射型カラーLCD総合技術」〔（株）シーエムシー、1999年刊〕、「フラットパネルディスプレイの新展開」〔（株）東レリサーチセンター調査部門、1996年刊〕、「液晶関連市場の現状と将来展望（上巻）、（下巻）」〔富士キメラ総研（株）、2003年刊〕等に記載されているものが挙げられる。

【0535】

具体的には、例えばツイステッドネマチック（TN）、スーパーツイステッドネマチック（STN）、バーティカルアライメント（VA）、インプレインスイッチング（IPS）、オプティカリーコンペンセイテッドベンドセル（OCB）等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

【0536】

また、本発明の偏光板は、付設する液晶表示装置表示画像の大きさが17インチ以上であっても、コントラストが良好で広い視野角を有し、かつ色相変化および外光の移りこみ防止を実現でき、好ましい。

【0537】

〔TNモード液晶表示装置〕

TNモードの液晶セルは、カラーTF-T液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献の記載が挙げられる。TNモードの黒表示における液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある。

【0538】

〔OCBモード液晶表示装置〕

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルである。ベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置は、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている装置が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB（Optically Compensatory Bend）液晶モードとも呼ばれる。

【0539】

OCBモードの液晶セルもTNモード同様、黒表示においては、液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある。

【0540】

〔VAモード液晶表示装置〕

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。

【0541】

VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモード）の液晶セル〔SID97、Digest of Tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載〕、（3）棒状液晶性分子を電

圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（ $n-A$ SMモード）の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58～59（1998）記載）および（4）SURVIVALモードの液晶セル（LCDインターナショナル98で発表）が挙げられる。

【0542】

[IPSモード液晶表示装置]

IPSモードの液晶セルでは、液晶分子を基板に対して常に水平面内で回転させるモードで、電界無印加時には電極の長手方向に対して若干の角度を持つように配向されている。電界を印加すると電界方向に液晶分子は向きを変える。液晶セルを挟持する偏光板を所定角度に配置することで光透過率を変えることが可能となる。液晶分子としては、誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ が正のネマチック液晶を用いる。液晶層の厚み（ギャップ）は、 $2.8\mu\text{m}$ 超 $4.5\mu\text{m}$ 未満とする。これは、レターデーション $\Delta n \cdot d$ は $0.25\mu\text{m}$ 超 $0.32\mu\text{m}$ 未満の時、可視光の範囲内で波長依存性が殆どない透過率特性が得られる。偏光板の組み合わせにより、液晶分子がラビング方向から電界方向に 45° 回転したとき最大透過率を得ることができる。尚、液晶層の厚み（ギャップ）はポリマビーズで制御している。もちろんガラスビーズやファイバー、樹脂製の柱状スペーサでも同様のギャップを得ることができる。また液晶分子は、ネマチック液晶であれば、特に限定したものではない。誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ は、その値が大きいほうが、駆動電圧が低減でき、屈折率異方性 Δn は小さいほうが液晶層の厚み（ギャップ）を厚くでき、液晶の封入時間が短縮され、かつギャップばらつきを少なくすることができる。

【0543】

[その他液晶モード]

ECBモードおよびSTNモードの液晶表示装置に対しては、上記と同様の考え方で本発明の偏光板を供することができる。

【0544】

また、 $\lambda/4$ 板と組み合わせることで、反射型液晶用の偏光板や、有機ELディスプレイ用表面保護板として表面および内部からの反射光を低減するのに用いることができる。

[実施例]

【0545】

以下に本発明を実施例および比較例により例証するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0546】

実施例1および比較例1～2

<反射防止膜（AF）の作製>

[ハードコート層用塗布液の調製]

トリメチロールプロパントリアクリレート [“TMPTA” 日本化薬（株）製] 750.0質量部に、質量平均分子量3000のポリ（グリシジルメタクリレート）270.0質量部、メチルエチルケトン730.0質量部、シクロヘキサノン500.0質量部および光重合開始剤「イルガキュア184」 [日本チバガイギー（株）製] 50.0質量部を添加して攪拌した。孔径 $0.4\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用の塗布液を調製した。

【0547】

[二酸化チタン微粒子分散液Aの調製]

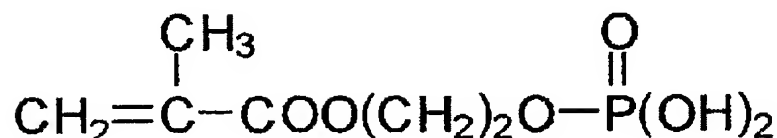
二酸化チタン微粒子としては、コバルトを含有し、かつ水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子 [“MPT-129” 石原産業（株）製] を使用した。

この粒子257.1質量部に、下記分散剤38.6質量部、およびシクロヘキサノン704.3質量部を添加してダイノミルにより分散し、質量平均径70nmの二酸化チタン分散液Aを調製した。

【0548】

【化7】

分散剤



【0549】

[中屈折率層用塗布液の調製]

上記の二酸化チタン分散液 88.9 質量部に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA) 58.4 質量部、光重合開始剤「イルガキュア 907」3.1 質量部、光増感剤「カヤキュア-DETX」[日本化薬(株)製] 1.1 質量部、メチルエチルケトン 482.4 質量部、およびシクロヘキサノン 1869.8 質量部を添加して攪拌した。十分に攪拌ののち、孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用塗布液を調製した。

【0550】

[高屈折率層用塗布液の調製]

上記の二酸化チタン分散液 A: 586.8 質量部に、DPHA 47.9 質量部、イルガキュア 907: 4.0 質量部、「カヤキュア-DETX」1.3 質量部、メチルエチルケトン 455.8 質量部、およびシクロヘキサノン 1427.8 質量部を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用塗布液を調製した。

【0551】

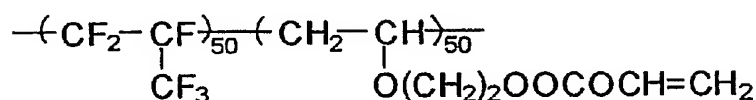
[低屈折率層用塗布液の調製]

DPHA、1.4 質量部、下記構造の含フッ素樹脂 (PF-1) 5.6 質量部、中空粒子として中空シリカ (平均粒径 40 nm、シェル層厚 7 nm、屈折率 1.31、イソプロパノール 18 質量%) 20.0 質量部、反応性シリコン “RMS-033” [Gelest 社製] 0.7 質量部、下記内容のゾル液 a 6.2 質量部、およびイルガキュア 907 0.2 質量部をメチルエチルケトン 315.9 質量部に投入して攪拌した。孔径 1 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0552】

【化8】

含フッ素樹脂 (PF-1)

Mw: 5×10^4 (モル組成比)

【0553】

[ゾル液 a の調製]

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、メチルエチルケトン 120 部、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン [“KBM5103” 信越化学工業(株)製] 100 部、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート 3 部を加えて混合し、さらにイオン交換水 30 部を加えて 60℃ で 4 時間反応させたのち、室温まで冷却してゾル液 a を得た。質量平均分子量は 1600 であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量 1000~20000 の成分が 100% であった。またガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

【0554】

[反射防止膜 (AF-1) の作製]

80 μ m の厚さのセルローストリアセテート [“TAC-TD80U” 富士写真フィルム (株) 製: 屈折率 1.48] 上に、ハードコート層用塗布液を、グラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が 1.0 体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、160 W/cm の空冷メタルハライドランプ [アイグラフィックス (株) 製] を用いて、照度 400 mW/cm²、照射量 300 mJ/cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ 8 μ m のハードコート層を形成した。得られたハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液、高屈折率層用塗布液を 3 つの塗布ステーションを有するグラビアコーターを用いて連続して塗布した。

【0555】

中屈折率層の乾燥条件は 100℃、2 分間とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が 1.0 体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、180 W/cm の空冷メタルハライドランプ [アイグラフィックス (株) 製] を用いて、照度 400 mW/cm²、照射量 400 mJ/cm² の照射量とした。硬化後の中屈折率層は屈折率 1.630、膜厚 67 nm であった。

【0556】

高屈折率層の乾燥条件はいずれも 90℃、1 分の後、100℃、1 分とし、紫外線硬化条件は、酸素濃度が 1.0 体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、240 W/cm の空冷メタルハライドランプ [アイグラフィックス (株) 製] を用いて、照度 600 mW/cm²、照射量 600 mJ/cm² の照射量とした。硬化後の高屈折率層は屈折率 1.905、膜厚 107 nm であった。

【0557】

上記の高屈折率層上に、上記低屈折率層用塗布液を線数 180 本/インチ、深度 40 μ m のグラビアパターンを有する、直径 50 mm のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 15 m/分の条件で塗布し、120℃で 150 秒乾燥の後、更に 140℃で 8 分乾燥させてから、窒素パージ下で 240 W/cm の空冷メタルハライドランプ [アイグラフィックス (株) 製] を用いて、照度 400 mW/cm²、照射量 900 mJ/cm² の紫外線を照射し、厚さ 100 nm の低屈折率層 (AL-1) を形成し、反射防止膜 (AF-1) を作成した。

【0558】

[比較用反射防止膜 (AFR) の作製]

実施例 1 の反射防止膜 (AF-1) において、低屈折率層の中空粒子をそれぞれ下記表 1 のように変えて低屈折率層 (ALR-1) ~ (ALR-3) を形成した他は実施例 1 と同様にして、比較例 1-1 ~ 1-3 の反射防止膜 (AFR-1) ~ (AFR-3) を作製した。

【0559】

【表 1】

反射防止膜 No.	低屈折率層				
	層No.	中空粒子		層厚	層屈折率
		平均粒径 / シェル厚	対層厚比		
AF-1	AL-1	40nm/7nm	40%	100nm	1.43
AFR-1	ALR-1	中空無し	—	100nm	1.46
AFR-2	ALR-2	25nm/4nm	25%	100nm	1.43
AFR-3	ALR-3	105nm/18nm	105%	100nm	1.43

【0560】

[反射防止膜の評価]

得られた反射防止膜について以下の内容の評価を行い、その結果を表2に記載した。

【0561】

(ヘイズ)

ヘイズはヘイズ計 [1001DP型、日本電色工業 (株) 製] を用いて測定した。フィルム1サンプルにつき、5点を測定し、その平均値を採用した。

【0562】

(平均反射率)

分光光度計 “V-550” [日本分光 (株) 製] にアダプター “ARV-474” を装着して、380~780nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5°の鏡面反射率を測定し、450~650nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価した。

【0563】

(表面エネルギー)

表面の耐汚染性 (指紋付着性) の指標として、光学材料を温度25℃、60%RHで2時間調湿した後、前記に記載の方法により測定した。

【0564】

(動摩擦係数)

表面滑り性の指標として動摩擦係数にて評価した。動摩擦係数は、試料を25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、“HEIDON-14” 動摩擦測定機 [新東科学 (株) 製] により、5mmφステンレス鋼球、荷重100g、速度60cm/分にて測定した値を用いた。

【0565】

(鮮明性)

試料をクロスニコルス配置した2枚の偏光板の間に挟み、透過光のムラを目視で観察し官能評価を行った。

○: 全く発生しない (10人が評価し、1人も認識できないレベル)

△: 弱く発生する (10人が評価し、1~5人が認識するレベル)

×: 強く発生する (10人が評価し、6人以上が認識するレベル)

【0566】

(色味の均一性)

分光光度計 “V-550” [日本分光 (株) 製] にアダプター “ARV-474” を装着して、380~780nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5°の鏡面反射率を測定し、450~650nmの測定された反射スペクトルから、CIE標準光源D₆₅の5°入射光に対する正反射光の色味を表わすCIE1976L*a*b*色空間のL*値、a*値、b*値を算出し、反射光の色味を評価した。

【0567】

フィルムは長さ方向に1mを試料とし、測定点はロール形態の長さおよび幅方向の中央、並びに両端の各3点を測定した。フィルム試料は、塗工ロールの先端部、中央部、および終端部を用いた。各値は上記の測定点の中央値とし、変動幅は最大値と最小値との差を中央値で除した計算値を%表示した。下記の4段階評価を行った。

○: 変化率が10%以下

△: 変化率が10%を越える乃至20%未満

×: 変化率が21%以上

【0568】

【表 2】

反射防止膜 No.	ヘイズ／ 反射率 (%/%)	表面 エネルギー (mN/m)	動摩擦 係数	鮮明性	色味の 均一性
AF-1	0.31/0.40	25	0.12	○	○
AFR-1	0.31/0.56	25	0.12	△	○
AFR-2	0.30/0.49	25	0.12	×	△
AFR-3	0.39/0.42	26	0.21	×	×

【0569】

本発明の実施例 1 に対応する反射防止膜 (AF-1) は、低反射率で膜表面は表面エネルギーが小さくて撥水性に優れていた。また表示画像の鮮明性および色味がニュートラルに近くその均一性も良好であった。比較用の反射防止膜 (AFR-1) は画像の鮮明性が低下した。比較用の反射防止膜 (AFR-2) は画像の鮮明性および色味が低下した。比較用の反射防止膜 (AFR-3) は、画像鮮明性と色味のいずれもが不十分となった。

【0570】

[反射防止膜 (AF) の表面処理]

前記の反射防止膜 (AF-1) および (AFR-1) ~ (AFR-3) の、反射防止膜の反対側のセルローストリアセートフィルム面上に、温度 60℃ の誘電式加熱ロールを通過させ、フィルム表面温度 40℃ に昇温した後に、下記に示す組成のアルカリ溶液 (S-1) を、ロッドコーターを用いて塗布量 12 cc/m² で塗布し、110℃ に加熱した (株) ノリタケカンパニーリミテド製のスチーム式遠赤外ヒーターの下に 15 秒滞留させた後に、同じくロッドコーターを用いて純水を 3 cc/m² 塗布した。この時のフィルム温度は 40℃ であった。次いで、ファウンテンコーターによる水洗とエアナイフによる水切りを 3 回繰り返した後に 70℃ の乾燥ゾーンに 5 秒間滞留させて乾燥した。

【0571】

・アルカリ溶液 (S-1) 組成

水酸化カリウム	8.55 質量%
水	23.235 質量%
イソプロパノール	54.20 質量%
界面活性剤	1.0 質量%
K-1: C ₁₄ H ₂₉ O (CH ₂ CH ₂ O) ₂₀ H	
プロピレングリコール	13.0 質量%
消泡剤	0.015 質量%
「サーフィノール DF110D」: 日信化学工業 (株) 製	

【0572】

得られた各フィルムの鹼化処理表面の、水との接触角は 34 ~ 35°、表面エネルギー 62 ~ 63 mN/m の範囲であった。

【0573】

<反射防止膜付き偏光板の作製>

[本発明の偏光膜 (H-1) および偏光板 (P-1)]

平均重合度が 2400、膜厚 105 μm の PVA フィルムを、40℃ のイオン交換水にて 60 秒予備膨潤し、ステンレス製のブレードにて表面水分を掻き取ったのち、ヨウ素 0.7 g/L、ヨウ化カリウム 60.0 g/L、ホウ酸 5.0 g/L の水溶液に、その濃度が一定になるように濃度補正しつつ、40℃ で 55 秒浸漬し、さらにホウ酸 42.5 g/L、ヨウ化カリウム 30 g/L の水溶液に、その濃度が一定になるように濃度補正しつつ、40℃ で 90 秒浸漬した後、フィルムの両面をステンレス製ブレードにて余剰水分を掻き取り、図 1 の形態のテンター延伸機に導入した。搬送速度を 4 m/分として、100 m

送出し、60℃、95%RH雰囲気下で5倍まで延伸した後、テンターを延伸方向に対し図1の如く屈曲させ、以降幅を一定に保ち、収縮させながら70℃雰囲気乾燥させた後テンターから離脱して偏光膜(H-1)を作製した。このときの偏光膜(H-1)の厚みは19μmで、含水率は2.5質量%であった。

【0574】

偏光膜作製中の延伸時温度湿度の変動は、温度が55±0.2℃、湿度が95%±1%RHであった。延伸開始前のPVAフィルムの含水率は32容量%で、乾燥後の含水率は2.5質量%であった。

【0575】

PVAフィルムの左右のテンタークリップ(保持手段)の搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、46°であった。ここで|L1-L2|は0.7m、Wは0.7mであり、|L1-L2|=Wの関係にあった。テンター出口における実質延伸方向Ax-Cxは、次工程へ送られるフィルムの中心線22に対し45°傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形および延伸ムラは観察されなかった。

【0576】

その後、幅方向から3cm、カッターにて耳きりをした後、PVA[(株)クラレ製“PVA-124H”]の3質量%水溶液を接着剤として、該偏光膜の一方の面に、前記反射防止膜(AF-1)塗設セルロースアシレートフィルムの、反射防止膜の塗設されていない側の鹼化処理されたセルロースアシレートフィルム面を貼り合わせ、該偏光膜の他方の面に、反射防止膜形成で用いたと同様のセルローストリアセテートフィルムの片面を上記と同様鹼化処理したフィルム面とを貼り合わせ、さらに70℃で10分間加熱して有効幅650mm、長さ100mのロール形態の反射防止膜付き偏光板(P-1)を作製した。

得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し45°傾斜していた。

【0577】

[比較用偏光膜(HR-1)および比較用偏光板(PR-1)]

平均重合度が2400、膜厚132μmのPVAフィルムを、15℃のイオン交換水で48秒予備膨潤し、ステンレス製のブレードを用いて表面水分を掻き取ったのち、ヨウ素0.9g/L、ヨウ化カリウム60.0g/Lの水溶液に、その濃度が一定になるように濃度補正しつつ40℃で55秒浸漬し、さらにホウ酸42.5g/L、ヨウ化カリウム30g/Lの水溶液に、その濃度が一定になるように濃度補正しつつ40℃で90秒浸漬した後、フィルムの両面をステンレス製ブレードにて余剰水分を掻き取り、図1の形態のテンター延伸機に導入した。搬送速度を4m/分として、100m送出し、60℃95%雰囲気下で4.12倍まで延伸した後、テンターを延伸方向に対し図1の如く屈曲させ、以降幅を一定に保ち、収縮させながら75℃雰囲気乾燥させた後テンターから離脱して比較用偏光膜(HR-1)を作製した。このときの偏光膜の厚みは29μmで、含水率は2.5質量%であった。延伸工程は実施例1と同様の条件で行った。

【0578】

その後、幅方向から3cm、カッターにて耳きりをした後、PVA[(株)クラレ製“PVA-124H”]の3質量%水溶液を接着剤として、上記と同じくケン化処理した富士写真フィルム(株)製「フジタック」(セルローストリアセテート、面内レターデーション値3.0nm、膜厚80μm)と貼り合わせ、さらに70℃で10分間加熱して、有効幅650mm、長さ100mのロール形態の比較用偏光板PR-1を作製した。

【0579】

この偏光膜(H)について、単板透過率、偏光度を島津自記分光光度計“UV3100”にて測定した。

【0580】

偏光度は、2枚の偏光板を、吸収軸を一致させて重ねた場合の透過率をH0(%)、吸収軸を直交させて重ねた場合の透過率をH1(%)として、次記数式(22)により求め

た。

数式(22): 偏光度 $P = [(H0 - H1) / (H0 + H1)]^{1/2} \times 100$
 単板透過率、偏光度は視感度補正を行い、結果を表3に示した。

【0581】

【表3】

	偏光膜					反射防止膜 No.	偏光板性能			
	偏光膜 No.	作製工程		膜厚 (μm)	単板 透過率 (%)		偏光板 No.	偏光度 (%)	クロスニコル時の透過率	
		染色液に ホウ酸添加	乾燥温度						700nm 透過率(%)	410nm 透過率(%)
実施例 1	H-1	あり	70℃	19	43.0	AF-1	P-1	99.97	0.08	0.07
比較例 1	HR-1	なし	75℃	29	43.4	フジタック*	PR-1	99.9	0.34	0.31

* 透明保護フィルム

【0582】

比較例 2-1 ~ 2-3

[他の比較用反射防止膜付き偏光板]

実施例 1 の反射防止膜付き偏光板 (P-1) において、反射防止膜 (AF-1) の代わりに、比較用反射防止膜 (AFR-1) ~ (AFR-3) のいずれかを用いた他は実施例 1 と同様にして、比較用反射防止膜付き偏光板 (PR-1) ~ (PR-3) を作製した。その組み合わせを表 4 に記した。

【0583】

【表4】

	偏光板 No.	偏光膜 No.	反射防止膜 No.
実施例 1	P-1	H-1	AF-1
比較例 2-1	PR-1	H-1	AFR-1
比較例 2-2	PR-2	H-1	AFR-2
比較例 2-3	PR-3	H-1	AFR-3

【0584】

[反射防止膜付き偏光板の性能]

得られた各偏光板について、下記の内容の性能評価を行い、その結果を表 5 に記載した。

【0585】

(鉛筆硬度評価)

耐傷性の指標として JIS K-5400 に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止膜付き偏光板を温度 25°C、湿度 60% RH で 2 時間調湿した後、JIS S-6006 に規定する 3H の試験用鉛筆を用いて、1 kg の荷重にて、反射防止膜側の表面を 5 箇所について試験し、下記の基準で目視評価した。

○: 全ての箇所において傷が全く認められない。

△: 傷が 1 または 2 つ。

×: 傷が 3 つ以上。

【0586】

(密着性)

反射防止膜塗設セルロースアシレートフィルムを温度 25°C、湿度 60% RH の条件で 2 時間調湿した。各反射防止膜塗設セルロースアシレートフィルムの反射防止膜の表面に

において、カッターナイフで碁盤目状に縦11本、横11本の切り込みを入れて合計100個の正方形の升目を刻み、日東電工（株）製のポリエステル粘着テープ“NO. 31B”における密着試験を同じ場所で繰り返し3回行った。剥がれの有無を目視で観察し、下記の4段階評価を行った。

- ◎：100升において剥がれが全く認められなかったもの。
- ：100升において剥がれが認められたものが2升以内のもの。
- △：100升において剥がれが認められたものが10～30升のもの。
- ×：100升において剥がれが認められたものが100升をこえたもの。

【0587】

（スチルウル耐摩耗性）

前記露光前後の反射防止膜において、#0000のスチルウルに500 g/cm²の荷重をかけ、60往復したときの傷の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

- A：傷が全く付かない。
- B：少し傷が付くが見えにくい。
- C：顕著に傷が付く。

【0588】

（鏡面反射率、および色味均一性）

分光光度計“V-550”〔日本分光（株）製〕にアダプター“ARV-474”を装着して、380～780 nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5°の鏡面反射率を測定し、450～650 nmの測定された反射スペクトルから、CIE標準光源D₆₅の5°入射光に対する正反射光の色味を表わすCIE 1976 L* a* b*色空間のL*値、a*値、b*値を算出し、この中からa*値、b*値を用いて反射光の色味を評価した。

【0589】

フィルムの測定点は、ロール形態の長さ方向から3点（塗工後ロールの先端部、中央部、および終端部）、その各点において幅方向3点（中央並びに両端）の合計9点の測定を行った。

【0590】

各フィルムのa*値、b*値それぞれの平均値を求め中央値とした。a*値、b*値各々の最大値と最小値の差を求め、この差を中央値で除し、100を掛けて色味の変化率とした。変化率を下記範囲で4段階に分けて評価した。また、a*値、b*値の変化率のうち大きいほうの結果を用いた。

- ◎：0～8%
- ：8～20%
- △：20～30%
- ×：30%以上

【0591】

（耐候性の評価）

サンシャインウエザーメーター〔“S-80”スガ試験機（株）製〕を用い、湿度50% RHで、露光時間200時間の各水準の耐候性試験を行った。

耐候性試験後の試料について、前記と同様にして鏡面反射率および反射スペクトルを測定し、波長380 nm～780 nmの波長領域におけるCIE色度図反射光の色味を計算して、上記耐候性試験前の試料の鏡面反射率および色味と比較することにより、耐候性試験前後の鏡面反射率の変化および色味の変化を求めた。色味の変化については、色度図上で中心点から各試料の色味点までの距離ΔEを測定し、耐候性試験前後でのΔEの差を求め、下記の4段階評価を行った。

（反射光の色味変化ΔE）

- ◎：ΔEが5以下、
- ：ΔEが5～10、
- △：ΔEが10～15、

×: ΔEが15以上

【0592】

(光透過率と偏光度の変化率)

反射防止膜付き偏光板を、60℃、90%RHの雰囲気中に経時(500時間放置)して光透過率と偏光度の変化を、経時前の試料と比較して調べた。

変化率(%) = [(経時前の数値 - 経時後の数値) / 経時前の数値] × 100

変化の度合いは、以下の基準で行った。

	光変化率	偏光度変化率
◎:	2%未満	1%未満
○:	2%以上3%未満	1%以上3%未満
×:	3%以上	3%以上

【0593】

(寸法変化率)

反射防止膜付き偏光板を、50mm×50mmの大きさに裁断し、温度70℃で120時間加熱した。試験片の加熱試験前の寸法(Lb)と、加熱試験後の寸法(La)を、吸収軸(MD)方向および偏光軸(TD)方向について測定し、以下の式から寸法変化率(%)を求めた。

寸法変化率 = [(La - Lb) / Lb] × 100

【0594】

【表5】

	偏光板 No.	鉛筆 硬度	密着性	耐 摩耗性	色味 均一性	耐候性	光透過率 の変化率	偏光度 変化率	寸法変化率(%)	
									MD方向	TD方向
実施例1	P-1	○	○	A	○	◎	◎	◎	-0.55	-0.56
比較例2-1	PR-1	○	×	B	○	○	◎	◎	-0.55	-0.56
比較例2-2	PR-2	△	○	C	△	○	◎	◎	-0.56	-0.55
比較例2-3	PR-3	×	×	C	×	△	◎	◎	-0.56	-0.57

【0595】

実施例1の反射防止膜付き偏光板は、膜の力学特性、光学的な特性および耐久性のいずれも良好な性能を示した。比較例2-1～2-3の試料は、膜の力学特性および反射防止性能が低下した。

【0596】

実施例11

<液晶表示装置>

[視認側偏光板]

ディスコティック構造単位の円盤面が支持体面に対して傾いており、かつ該ディスコティック構造単位の円盤面と支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する光学補償フィルム[ワイドビューフィルム A 12B、富士写真フィルム(株)製]において、光学補償層を有する側とは反対側の表面を上記のアルカリ鹼化処理と同様の条件で鹼化処理した。

【0597】

前記の反射防止膜付き偏光板の反射防止膜とは反対側のセルローストリアセテートフィルムの表面を同様にしてアルカリ鹼化処理した。接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、光学補償フィルムおよび反射防止膜付き偏光板の各鹼化処理したセルローストリアセテートフィルム面同士を貼り合わせた。この様にして、視認側偏光板(SHB-1)を作製した。

【0598】

[下側偏光板]

前記の偏光膜(H-1)の両面の保護フィルムとして、セルローストリアセテートフィルム「フジタックTAC-TD80U」を用い、その片面を前記と同様にアルカリ鹼化処

理して、この処理面を偏光膜（H-1）にポリビニル系接着剤を用いて貼り合わせ偏光板を作製した。次にこの偏光板の一方の側のセルローストリアセテートフィルム表面、および光学補償フィルム「ワイドビューフィルム A 12B」の光学補償層を有する側とは反対側の表面を、同様にアルカリ鹼化処理した。接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、各鹼化処理した面同士を貼り合わせた。この様にして、下側偏光板（BHB-1）を作製した。

【0599】

[TNモード液晶表示装置]

TNモードで20インチの液晶表示装置：TH-20TA3型[松下電器（株）製]に設けられている視認側の偏光板の代わりに、本発明の視認側偏光板（SHB-1）の光学異方性層が液晶セル側となるようにアクリル系粘着剤を介して、観察者側に一枚貼り付けた。またバックライト側には、光学異方性層側が液晶セル側となるように粘着剤を介して上記の下側偏光板（BHB-1）を貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。

【0600】

比較例 11-1～11-3

実施例 11において、視認側偏光板として本発明の反射防止膜付き偏光板（P-1）使用の視認側偏光板（SHB-1）を用いる代わりに、比較用反射防止膜付き偏光板（PR-1）～（PR-3）のいずれかを使用した視認側偏光板（SHB-R1）～（SHB-R3）のいずれかを用いる以外は実施例 11と同様にしてTNモード液晶表示装置を作製した。

【0601】

[液晶表示装置の描画性能]

上記の各液晶表示装置について、以下の内容の画像描画性を評価した。その結果を表6に示す。

【0602】

(描画画像のムラ評価)

測定機（“EZ-Contrast 160D” ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）時の描画ムラを目視で観察した。

- ：全く発生しない（10人が評価し、1人も認識できないレベル）
- △：弱く発生する（10人が評価し、1～5人が認識するレベル）
- ×：強く発生する（10人が評価し、6人以上が認識するレベル）

【0603】

(外光の写り込み評価)

外光の映り込みの評価を、蛍光灯を用いて行い、目視にて下記4段階評価を行った。

- ◎：映り込みの変化はあるが全く気にならない
- ：映り込みの変化はあるが殆ど気にならない
- △：映り込みの変化は気になるが、許容できる
- ×：映り込みの変化が気になる

【0604】

(黒表示の色味評価)

液晶表示装置について、測定機（“EZ-Contrast 160D” ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）時の色味変化を目視で観察した。

- ◎：全く認められない（10人が評価し、1人も認識できないレベル）
- ：僅かに認められる（10人が評価し、1～2人が認識するレベル）
- △：弱く認められる（10人が評価し、3～5人が認識するレベル）
- ×：強く発生する（10人が評価し、6人以上が認識するレベル）

【0605】

(コントラスト、および視野角)

液晶表示装置の液晶セルに、白表示電圧2V、黒表示電圧6Vを印加し、測定機（“E

Z-Contrast 160D” ELDIM社製)を用いて、コントラスト比および左右方向(セルのラビング方向と直交方向)の視野角(コントラスト比が10以上となる角度範囲の広さ)を調べた。

◎:全く気にならない

○:変化はあるが殆ど気にならない

△:変化は気になるが、許容できる

×:変化が気になる

【0606】

(色味変化)

(コントラスト、視野角)の評価方法と同様の装置を用いて、視野角が正面から60°の範囲内における色調の変化の度合いを目視で観察し、下記の基準で評価した。

◎:全く気にならない

○:変化はあるが殆ど気にならない

△:変化は気になるが、許容できる

×:変化が気になる

【0607】

実施例11および比較例11-1~11-3の各表示装置について、上記方法に従い、描画画像の画像品位を評価した。その結果を表6に記載した。

【0608】

【表6】

	視認側 偏光板	反射防止膜 付き偏光板	画像 ムラ	外光 写りこみ	黒表示 の色味	コント ラスト	視野角	色味 変化性
実施例11	SHB-1	P-1	○	○	○	○	○	○
比較例11-1	SHB-R1	PR-1	○	×	○	△	○	○
比較例11-2	SHB-R2	PR-2	△	△	○	△	○	△~○
比較例11-3	SHB-R3	PR-3	△	×	△	△	△	△

【0609】

本発明の実施例11は、表示画像の全体において描画性にムラのない良好なものであり、黒表示での色味、色調の色味変化の小さいニュートラル性が良好な明るい画像を表示した。比較例11-1は、外光写りこみが低下し、コントラスト性が不十分であった。比較例11-2および比較例11-3は、画像ムラや外光写りこみ、コントラスト性、色味変化性等が低下した。また輝度のムラが発生し描画画像の均一性が不十分となった。

以上の様に、本発明のみが明るい鮮明な表示画像を描画できる良好なものであった。

【0610】

実施例12~13

実施例1および実施例11において、反射防止膜付き偏光板(P-1)の反射防止膜の低屈折率層(AL-1)の代わりに、下記内容の低屈折率層を用いた他は、実施例1と同様にして反射防止膜付き偏光板(P-2)~(P-3)を作製した。次に、これらの各偏光板(P)を用いて実施例11と同様にして視認側偏光板とし、液晶表示装置に付設した。対応表を表7に示す。

【0611】

[低屈折率層]

(低屈折率層AL-2)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー[“JTA113”、固形分濃度6%、JSR(株)製]130質量部、シリカゾル[シリカ:“MEK-ST”、平均粒径15nm、固形分濃度30%、日産化学(株)製]5質量部、中空シリカ[“CS60-IPA”、平均粒径60nm、シェル層厚10nm、屈折率1.31、イソプロパノール20質量%分散液、触媒化成(株)製]15質量部、上記のゾル液a 6質量部、メチルエチル

ケトン50質量部、およびシクロヘキサノン60質量部を添加、攪拌の後、孔径 $1\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層（AL-2）用塗布液を調製した。この塗布液を用いて、実施例1の塗布条件と同様にして膜厚100nmの低屈折率硬化膜を形成し、更に反射防止膜付き偏光板（P-2）を作製した。

得られた反射防止性偏光板の反射防止膜の表面は、表面エネルギーが 21mN/m 、動摩擦係数が0.12であった。

【0612】

（低屈折率層AL-3）

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー〔“JN-7228”、固形分濃度6%、JSR（株）製〕150質量部、DHPMA 3.5質量部、シリカゾル“MEK-ST”5質量部、中空シリカ“CS60-IPA”15質量部、上記のゾル液a 6質量部、反応性シリコン“X22-164C”3質量部、メチルエチルケトン50質量部、およびシクロヘキサノン60質量部を添加、攪拌の後、孔径 $1\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層（AL-3）用塗布液を調製した。この塗布液を用いて、実施例1の塗布条件と同様にして膜厚100nmの低屈折率硬化膜を形成し、更に反射防止膜付き偏光板（P-3）を作製した。

得られた反射防止膜付き偏光板の反射防止膜の表面は、表面エネルギーが 20mN/m 、動摩擦係数が0.11であった。

【0613】

〔視認側偏光板〕

実施例11の視認側偏光板（SHB-1）において、反射防止膜付き偏光板（P-1）の代わりに、上記の各反射防止膜付き偏光板（P-2）または（P-3）を用いた他は、実施例11と同様にして視認側偏光板（SHB-2）および（SHB-3）を作製した。

【0614】

〔OCBモード液晶表示装置〕

ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを $6\mu\text{m}$ に設定した。セルギャップに Δn が0.1396の液晶性化合物（“ZLI1132”メルク社製）を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。作製したベンド配向セルを挟むように、偏光板（SHB-2）または（SHB-3）を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、セルの視認側に貼り付けた。またバックライト側には、光学異方性層側が液晶セル側となるように粘着剤を介してバックライト側偏光板（BHB-1）を貼り付けた。視認側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。

【0615】

〔表7〕

	低屈折率層	視認側偏光板	下側偏光板
実施例12	AL-2	SHB-2	BHB-1
実施例13	AL-3	SHB-3	BHB-1

【0616】

実施例12および13について、実施例11と同様にして各性能を調べた。両者ともに、実施例11と同等の良好な性能を示した。

【0617】

実施例14

〔透明保護フィルムの作製〕

（微粒子分散物（RL-1）の調製）

下記の組成からなる混合物およびビーズ径 0.2mm のジルコニアビーズを、ダイノミル分散機で投入し湿式分散して体積平均粒径 55nm になるよう分散を行った。得られた

分散物を 200 メッシュのナイロン布でビーズを分離して、微粒子分散物 (RL-1) を調製した。得られた微粒子分散物の粒度分布を測定したところ、粒径 300 nm 以上の粒子は 0 % であった。

ここで体積平均粒径は、『粒度分布測定装置 LA920 (堀場製作所製)』で測定した。

【0618】

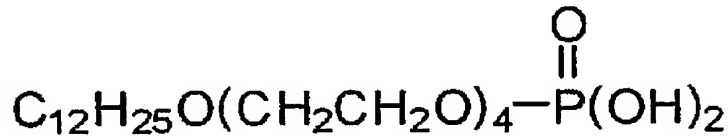
・微粒子分散物 (RL-1) の組成

疎水性シリカ	2.00 質量部
商品名 "AEROSIL R812"	
メチル基変性体、一次粒径 7 nm : 日本アエロジル (株)	
セルローストリアセテート	2.00 質量部
置換度 2.85 (6 位置換度 0.90)	
下記の分散剤 (DP-1)	0.25 質量部
メチレンクロライド	78.70 質量部
メタノール	14.20 質量部
1-ブタノール	2.86 質量部

【0619】

【化9】

分散剤 (DP-1)



【0620】

(セルロースアシレート溶液 (A-1) の調製)

下記の組成からなる混合物を攪拌溶解して、セルロースアシレート溶液 (A-1) を調製した。

【0621】

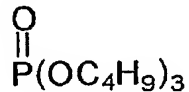
・セルロースアシレート溶液 (A-1) 組成

セルロースアセテートプロピオネート	100 質量部
置換度 2.70 (アセテート/プロピオネート比 1/0.4)	
下記構造の可塑剤 A (log P 4.18)	7.1 質量部
下記構造の可塑剤 B (log P 1.88)	3.6 質量部
下記構造の可塑剤 C (log P 3.73)	3.6 質量部
下記の UV 剤: UV-1	0.5 質量部
下記の UV 剤: UV-2	0.7 質量部
メチレンクロライド	300 質量部
メタノール	54 質量部
1-ブタノール	11 質量部

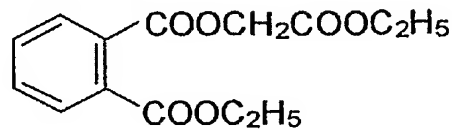
【0622】

【化10】

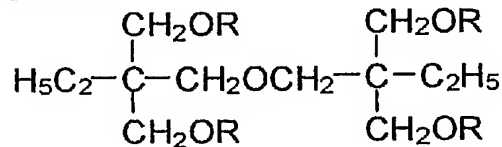
可塑剤A



可塑剤B



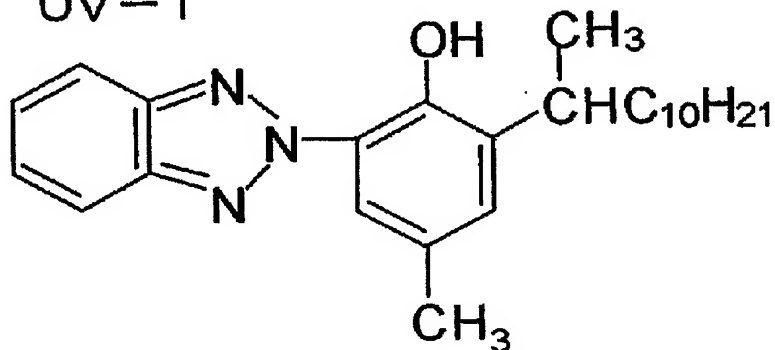
可塑剤C



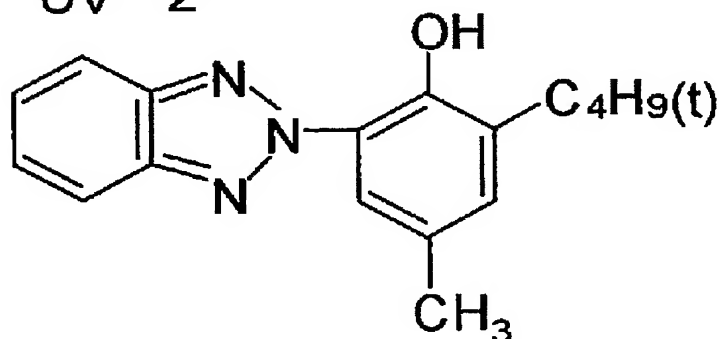
【0623】

【化11】

UV-1



UV-2



【0624】

(ドーブの調製)

セルロースアシレート溶液 (A-1) 474質量部に、微粒子分散物 (RL-1) 15.3質量部を攪拌しながら添加し、添加終了後充分に攪拌した後、更に室温 (25℃) にて3時間放置し、得られた不均一なゲル状溶液を、-70℃にて6時間冷却した後、50℃に加温・攪拌して完全に溶解したドーブを得た。

次に得られたドーブを50℃にて、絶対濾過精度0.01mmの濾紙 (東洋濾紙 (株) 製、#63) で濾過し、さらに絶対濾過精度0.0025mmの濾紙 (ポール社製、FH025) にてフィルター濾過および脱泡を行ってドーブを調製した。

【0625】

(溶液流延方法)

上述のようにセルロースアシレート溶液を調製する工程を行い、得られたドーブを、バ

ンド流延機を用いて流延して、セルロースアシレート溶液からセルロースアシレートフィルムを製膜する工程を行った。

【0626】

金属支持体（流延バンド）としては、ステンレススチールからなり、幅2 m、長さ56 m（面積112 m²）からなるものを用いた。該金属支持体の算術平均粗さ（R_a）は0.006 μmで、最大高さ（R_y）は0.06 μmであり、また十点平均粗さ（R_z）は0.009 μmであった。算術平均粗さ（R_a）、最大高さ（R_y）、十点平均粗さ（R_z）の各測定は、JIS B 0601に規定によった。

【0627】

流延されたドープは、流延直後の1秒間は風速0.5 m/s以下で乾燥し、それ以降は風速15 m/sで乾燥した。乾燥風の温度は50℃であった。

流延バンドから剥ぎ取った時のフィルムの残留溶媒量は230質量%であり、フィルムの温度は-6℃であった。流延から剥ぎ取りまでの間における平均乾燥速度は745質量%/分であった。また、剥ぎ取り時点でのドープのゲル化温度は約10℃であった。

【0628】

金属支持体上での膜面温度が40℃となつてから、1分乾燥し、剥ぎ取った後、乾燥風の温度を120℃とした。このときのフィルムの幅方向の温度分布は5℃以下であり、乾燥の平均風速は5 m/s、伝熱係数の平均値は25 kcal/m²・Hr・℃であり、フィルムの幅方向分布はいずれも5%以内であった。また乾燥ゾーン中におけるピンテーター担持部分は遮風装置により乾燥熱風が直接当たらないようにした。

【0629】

次に、セルロースアシレートフィルムを延伸する工程を行った。すなわち、残留溶媒量が15質量%のフィルムの状態で、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま50℃で30秒間保持した後クリップを外して巻き取りを行った。剥ぎ取りより巻き取りまでの間で蒸発した溶媒は初期の溶媒量の97質量%であった。乾燥したフィルムは、さらにローラーで搬送しつつ乾燥させる乾燥工程において、145℃の乾燥風により乾燥した後、湿度、温度を調整して、巻き取り時の残留溶媒量0.32質量%、水分量0.6質量%で巻き取り、透明保護フィルムとしてのセルロースアシレートフィルム（CA-1）（長さ3500 m、幅1300 mm、厚み80 μm、屈折率1.48）を製造した。膜厚の変動幅は±2.4%であった。幅方向のカール値は-0.2/mであった。

【0630】

[フィルム表面の凹凸形状]

得られたセルロースアシレートフィルムのバンド側面の表面形状を測定した。その結果を表1に示す。また以下の光学特性や力学的特性についても評価したその結果も併せて表8に示す。

【0631】

[フィルムの光学特性]

(ヘイズ)

ヘイズはヘイズ計[1001 DP型、日本電色工業（株）製]を用いて測定した。フィルム1サンプルにつき、5点を測定し、その平均値を採用した。

【0632】

[力学的特性の評価方法]

(カール)

カール値は、アメリカ国家規格協会の規定する測定方法（ANSI/ASCPH 1.29-1985、Method-A）に従い測定した。ポリマーフィルムを、幅方向に35 mm、長手方向に2 mmの大きさに切り取った後、カール板に設置した。これを温度25℃、湿度65% RHの環境下に1時間調湿後カール値を読みとった。そして同様に、ポリマーフィルムを、幅方向に2 mm、長手方向に35 mmの大きさに切り取った後、カール板に設置した。これを温度25℃、湿度65% RHの環境下に1時間調湿後カール値を

みとった。幅方向、長手方向の二方向で測定し、両者のうちの大きい値をカール値とした。カール値は、曲率半径 (m) の逆数で表す。

【0633】

(引き裂き強度)

フィルムを幅 65 mm×長さ 50 mm に切断してサンプルを作製した。このサンプルを温度 30℃、湿度 85% RH の室内で 2 時間以上調湿し、ISO 6383/2-1983 の規格に従い、東洋精機製作所製軽荷重引裂強度試験器を用いて、引き裂きに要する荷重 (g) を求めた。

【0634】

[フィルムの性状]

(光学的欠陥)

フィルムを幅 1300 mm×長さ 5 m に切断してサンプルを作製した。2 枚の偏光板をクロスニコルに配置して、この間にこのサンプルをおいて目視観察により輝度欠陥を評価した。大きさが 100 μm 以上の輝点の数を計測し、1 メートル当たりの換算値として表した。

【0635】

(透湿度)

JIS 規格 JIS Z-0208 をもとに、温度 60℃、湿度 95% RH の条件において測定し、膜厚 80 μm に換算した。

【0636】

【表 8】

フィルム No.	膜厚 μm	膜厚 変動幅(%)	カール	Ra (μm)	Rz (μm)	ヘイズ (%)	引裂き 強度(g)	透湿度*	光学的 欠陥
CA-1	80	±2.4	-0.2/m	0.005	0.015	0.3	12	885	0.2

透湿度*: 80 μm 換算 (単位: g/m²・24h)

【0637】

[反射防止膜 (AF-4) の作製]

上記のセルロースアシレートフィルム (CA-1) 上に、“ペルノックス C-4456-S7” [ATO を分散したハードコート剤 (固形分 45 質量%) : 日本ペルノックス (株) 製] を塗工、乾燥後、紫外線を照射して硬化し、厚み 1 μm の導電性層を形成した。このフィルムの表面抵抗は 10⁸ Ω/□オーダーの導電性であった。

尚、表面抵抗率は、試料を (25℃/65% RH) の条件下に 1 時間放置した後、同条件下で三菱化学 (株) 製 抵抗率計 “MCP-HT260” を用いて測定した。

この上に下記のようにしての反射防止膜 (AF-4) を作製した。

【0638】

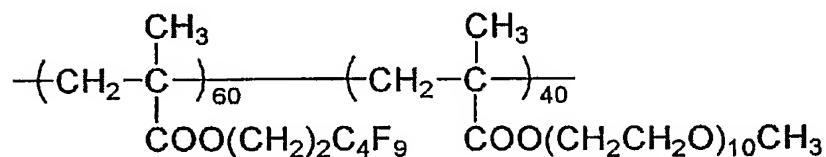
(防眩性ハードコート層用塗布液)

ペンタエリスリトールトリアクリレート/ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物 “PETA” [日本火薬 (株) 製] 50 質量部、硬化開始剤 (チバガイギー社製、[イルガキュア 184]) 2 質量部、第 1 の透光性粒子として、アクリルスチレンビーズ [総研化学 (株) 製、粒径 3.5 μm、屈折率 1.55] 5 質量部、第 2 の透光性微粒子として、スチレンビーズ [総研化学 (株) 製、粒径 3.5 μm、屈折率 1.60] 5.2 質量部、シランカップリング剤 “KBM-5103” [信越化学工業 (株) 製] 10 質量部および下記のフッ素系ポリマー (PF-2) 0.03 質量部を、トルエン 50 質量部と混合して塗布液として調製し、上記の導電層付きセルロースアシレートフィルムをロール形態で巻き出してその上にこの塗布液を、乾燥膜厚 6.0 μm になるように塗布し、溶媒乾燥後、160 W/cm の空冷メタルハライドランプ [アイグラフィックス (株) 製] を用いて、照度 400 mW/cm²、照射量 300 mJ/cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、防眩性ハードコート層 (層の屈折率は 1.62) を作製した。

【0639】

【化12】

フッ素系ポリマー(PF-2)

Mw: 3×10^4 (質量組成比)

【0640】

(反射防止膜 (AF-4) の作製)

上記の防眩性層上に、前記低屈折率層 (AL-1) 用塗布液を、マイクログラビアコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、160W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度550mW/cm²、照射量600mJ/cm²の紫外線を照射し、低屈折率層 (屈折率1.43、膜厚86nm) を形成した。このようにして、本発明の反射防止膜 (AF-4) を作製した。得られた反射防止膜の平均反射率は2.1%、ヘイズは43%であった。

また機械的特性、耐久性に関わる実施例1記載の性能について、実施例1と同様にして評価した。鮮明性および反射光の色味の均一性は、実施例1の反射防止膜と同等の良好なものであった。

【0641】

(表面処理)

2.0モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液を温度55℃に加温し、この浴中に上記の反射防止膜 (AF-4) を2分間浸漬した後に、十分に水洗して乾燥し、反射防止膜の反対側のセルロースアシレートフィルム面を親水化処理した。

【0642】

[光学補償シート]

前記のセルロースアシレートフィルム (CA-1) の片面上に、1.0モル/Lの水酸化カリウム水溶液を#3バーにて塗布し、膜面温度60℃にて10秒間処理した後に水洗、乾燥した。得られたフィルム表面の水との接触角は35°、表面エネルギー66mN/mであった。

【0643】

[配向膜の形成]

この表面処理したフィルム上に、下記の組成の配向膜塗布液をロッドコーターで28mL/m²の塗布量で塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

【0644】

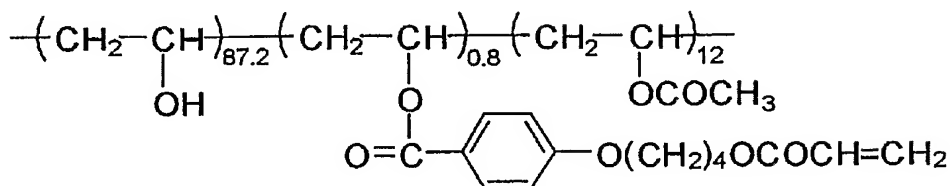
配向膜塗布液

下記変性ポリビニルアルコール	20質量%
クエン酸	0.05質量%
グルタルアルデヒド	0.5質量%
水	360質量%
メタノール	120質量%

【0645】

【化13】

変性ポリビニルアルコール



【0646】

(配向膜面のラビング処理)

次に、環境条件（25℃／45％RH）のもとに、フィルムの長手方向に配向膜面に、市販のラビング布を貼り付けたラビングロールで搬送方向に対し平行にラビング処理を実施した。

【0647】

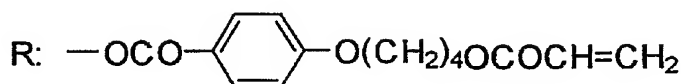
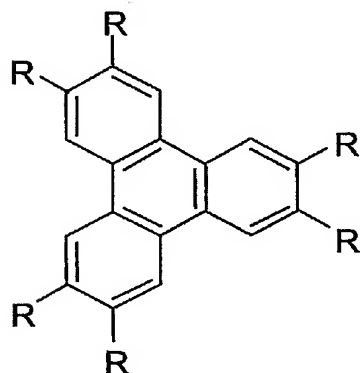
(光学異方性層の形成)

配向膜上に、下記構造のディスコティック液晶性化合物（DA）41.01質量部、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート〔“V#360”、大阪有機化学（株）製〕4.06質量部、セルロースアセテートブチレート（“CAB551-0.2”、イーストマンケミカル社製）0.90質量部、セルロースアセテートブチレート（“CAB531-1”、イーストマンケミカル社製）0.23質量部、光重合開始剤〔「イルガキュア907」、チバガイギー社製〕1.35質量部、増感剤〔「カヤキュア-D E T X」、日本化薬（株）製〕0.45質量部、下記構造のフッ素系界面活性剤（PF-3）0.40質量部を、102質量部のメチルエチルケトンに溶解した溶液と塗布液とし、これを、#3.4のワイヤーバーで塗布した。これを130℃の恒温ゾーンで2分間加熱し、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。次に、60℃の雰囲気下で120W/cmの高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し、ディスコティック液晶性化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、膜厚2.0μmの光学異方性層を形成し、光学補償シート（WV-1）を作製した。

【0648】

【化14】

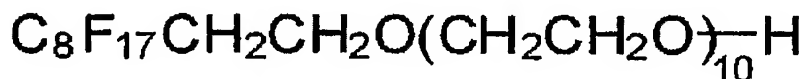
ディスコティック液晶性化合物(DA)



【0649】

【化15】

フッ素系界面活性剤(PF-3)



【0650】

(表面処理)

得られた光学補償シートの光学異方層と反対のフィルム表面を、上記反射防止膜の片面鹼化処理と同様にして鹼化処理した。

【0651】

[偏光膜(H-2)および視認側偏光板(SHB-4)]

平均重合度が2400、膜厚75 μm のPVAフィルムを40℃のイオン交換水にて60秒予備膨潤し、ステンレス製のブレードにて表面水分を掻き取ったのち、ヨウ素0.7g/L、ヨウ化カリウム60.0g/L、ホウ酸1g/Lの水溶液に、濃度が一定になるように濃度補正しつつ、PVAフィルムを40℃で55秒浸漬し、さらにホウ酸42.5g/L、ヨウ化カリウム30g/L、C. I. Direct Yellow 44 (λ_{max} 410nm) 0.1g/L、C. I. Direct Blue 1 (λ_{max} 650nm) 0.1g/Lの水溶液に、濃度が一定になるように濃度補正しつつ、PVAフィルムを40℃で90秒浸漬後、フィルムの両面をステンレス製ブレードにて余剰水分を掻き取り、テンター延伸機を用いて、横一軸延伸した。搬送速度を4m/分として、100m送出し、60℃、95%RH雰囲気下で4.12倍まで延伸し、以降幅を一定に保ち、収縮させながら65℃雰囲気乾燥させた後、テンターから離脱し偏光膜(H-2)を得た。偏光膜の厚みは17.5 μm 、含水率は3質量%であった。

【0652】

その後、幅方向から3cm、カッターにて耳きりをした後、PVA((株)クラレ製PVA-124H)3質量%水溶液を接着剤として、上記の鹼化処理した反射防止膜(AF-4)の鹼化処理面、および上記の鹼化処理した光学補償シートの鹼化処理面とを、各々貼り合わせ、さらに70℃で10分間加熱して有効幅650mm、長さ100mのロール形態の視認側偏光板(SHB-4)を作製した。

【0653】

[液晶表示装置]

IPSモードで20インチの液晶表示装置:W20-1c3000型[日立製作所(株)製]に設けられている光学フィルムの代わりに、本発明の偏光板(SHB-4)の光学異方性層が液晶セル側となるようにアクリル系粘着剤を介して、視認側に一枚貼り付けた。また下側には前記偏光板(BHB-1)を偏光膜の透明保護フィルムが液晶セル側となるようにアクリル系粘着剤を介して下側に一枚貼り付けた。

【0654】

[液晶表示装置の描画性能]

実施例14の表示装置について、実施例11と同様にして描画画像の画像品位を評価した。その結果は、ギラツキ感のない均一性良好な画像で、黒表示での色味、コントラスト、視野角、色味のニュートラル性のいずれも良好な性能を示した。

【0655】

実施例15

[偏光膜(H-3)および視認側偏光板(SHB-5)]

実施例11における視認側偏光板(SHB-1)において、偏光膜(H-1)の代わりに下記の偏光膜(H-3)を用いた他は、実施例11の視認側偏光板(SHB-1)と同様にして視認側偏光板(SHB-5)を作製した。

【0656】

(偏光膜(H-3))

平均重合度が2400、膜厚75 μ mのPVAフィルムを40℃のイオン交換水にて60秒予備膨潤し、ステンレス製のブレードにて表面水分を掻き取ったのち、ヨウ素0.7g/L、ヨウ化カリウム60.0g/L、ホウ酸1g/Lの水溶液に、濃度が一定になるように濃度補正しつつ、40℃にて55秒浸漬し、さらにホウ酸42.5g/L、ヨウ化カリウム30g/Lの水溶液に、濃度が一定になるように濃度補正しつつPVAフィルムを40℃で90秒浸漬後、フィルムの両面をステンレス製ブレードにて余剰水分を掻き取り、図1の形態のテンター延伸機に導入した。搬送速度を4m/分として、100m送出し、60℃、95%RH雰囲気下で4.5倍まで延伸した後、テンターを延伸方向に対し図1の如く屈曲させ、以降幅を一定に保ち、収縮させながら65℃雰囲気乾燥させた後、テンターから離脱し偏光膜(H-3)を得た。このときの偏光膜の厚みは16 μ mで、含水率は3質量%であった。

【0657】

偏光膜作製中の延伸時温度湿度の変動は、温度が60 \pm 0.1℃、湿度が95% \pm 0.5%RHであった。延伸開始前のPVAフィルムの含水率は33容量%で、乾燥後の含水率は3質量%であった。

【0658】

左右のテンタークリップの搬送速度差は0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、47°であった。ここで|L1-L2|は0.7m、Wは0.7mであり、|L1-L2|=Wの関係にあった。テンター出口における実質延伸方向Ax-Cxは、次工程へ送られるフィルムの中心線22に対し45°傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形および延伸ムラは観察されなかった。

得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し45°傾斜していた。

【0659】

[液晶表示装置]

VAモードで22インチの液晶表示装置:TH22-LH10型(松下電器(株)製)に設けられている視認側の偏光板の代わりに本発明の偏光板(SHB-5)の光学異方性層が液晶セル側となるようにアクリル系粘着剤を介して、観察者側に一枚貼り付けた。

【0660】

得られた偏光板、表示装置の各性能について、実施例1と同様にして評価した。それらの結果は、実施例1と同様に良好なものであった。

【0661】

実施例16

実施例1で作成した、片面反射防止膜付き偏光板(P-1)の、反射防止膜が塗設されていない側の透明保護フィルムに $\lambda/4$ 板を張り合わせ、有機EL表示装置の表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、色味がニュートラル性良好な極めて視認性の高い表示が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0662】

【図1】 ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【符号の説明】

【0663】

- (イ) フィルム導入方向
- (ロ) 次工程へのフィルム搬送方向
- (a) フィルムを導入する工程
- (b) フィルムを延伸する工程
- (c) 延伸フィルムを次工程へ送る工程

【0664】

A1 フィルムの保持手段への噛み込み位置とフィルム延伸の起点位置(実質保持開始点

：右)

- B 1 フィルムの保持手段への噛み込み位置 (左)
C 1 フィルム延伸の起点位置 (実質保持開始点：左)
C x フィルム離脱位置とフィルム延伸の終点基準位置 (実質保持解除点：左)
A y フィルム延伸の終点基準位置 (実質保持解除点：右)
| L 1 - L 2 | 左右のフィルム保持手段の行程差
W フィルムの延伸工程終端における実質幅
 θ 延伸方向とフィルム進行方向のなす角

【0 6 6 5】

- 2 1 導入側フィルムの中央線
2 2 次工程に送られるフィルムの中央線
2 3 フィルム保持手段の軌跡 (左)
2 4 フィルム保持手段の軌跡 (右)
2 5 導入側フィルム
2 6 次工程に送られるフィルム
2 7、2 7' 左右のフィルム保持開始 (噛み込み) 点
2 8、2 8' 左右のフィルム保持手段からの離脱点

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

偏光膜の厚みが薄くても、クロスニコル時の可視光の短波および長波側での光漏れを防ぎ、面内の色味が均質でニュートラル性が良好な、耐久性に優れた外光の写り込みのない偏光板およびその製造方法、並びにこのような偏光板を備えた、耐久性良好な表示品位の高い画像表示装置を提供すること。

【解決手段】

偏光膜の両側に透明保護フィルムが設けられ、かつ一方の側の透明保護フィルムに、高屈折率層少なくとも1層および低屈折率層少なくとも1層を順次塗設された多層構造の反射防止膜が形成されてなる偏光板であって、該低屈折率層が、特定の屈折率、特定の粒径を有する中空構造の無機微粒子を少なくとも1種含有してなる偏光板。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 4 - 0 9 6 2 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社